



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ VII VOL.

ВЫП. 4(26) ISSUE

Декабрь 1970 December

ТАРТУ ★ TARTU

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ VII VOL.

ВЫП. 4(26) ISSUE

Декабрь 1970 December

ТАРТУ ★ TARTU

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том УШ. Вып. 4(26) декабрь 1970 г.
На русском и английском языках

Тартуский государственный университет
СССР, г.Тарту, ул. Юликооли, 18

Ответственный редактор В.А.Палъм

Ротапринт ТГУ 1970. Подписано к
печати 31.XII 1970 г. Печ. листов
23,13 (условных 21,51). Учетн.-
издат. листов 16,41. Тираж 800.
Бумага 30x42,1/4. МВ 10945.Зак.
№ 1051

Цена 1 руб.

СОДЕРЖАНИЕ

I. Эффекты строения

- Б.В. Гидаспов, И.М. Голубков, И.А. Степанов, N-Нитрование ароматических аминов. Сообщение II. Влияние основности аминов на скорость реакции. 931
- И.М. Кошкина, Л.А. Ремизова, Е.В. Ермалова, И.А. Фаворская, Основность ацетиленовых и диацетиленовых аминов. 944
- Э.Б. Лифшиц, Л.М. Ягупольский, Д.Я. Народицкая, И.И. Левкоев, Исследование зависимости свойств полиметиновых красителей от электронного характера заместителей в гетероциклических ядрах. III. Об аддитивном влиянии заместителей на основность имидакарбоцианинов. 953
- Г.С. Литвиненко, В.И. Артюхин, А.А. Андрусенко, Д.В. Соколов, В.В. Соснова, М.Н. Акимова, Стереохимия азотистых гетероциклов. XXII. Стерический аспект передачи индукционного влияния заместителей в шестичленной гетероциклической системе. 960
- Я.П. Парис, А.А. Аавиксаар, А.А. Абдувахабов, П. Ъ. Сикк, Взаимодействие фосфорорганических соединений с α -химотрипсином. V. Влияние изо-разветвления в фосфорилирующей части квазисубстратов на их антихимотрипсиновую активность. 977
- П.Ф. Сикк, А.А. Аавиксаар, Н.Н. Годовиков, Н.А. Морозова, В.А. Пальм, Взаимодействие фосфорорганических соединений с α -химотрипсином. VI. Антихимотрипсиновая активность O-этил-S-(ω -этилмеркаптоалкил) метилтиофосфонатов и их метилсульфометилатов. 986
- А.Л. Суворов, А.В. Маляренко, С.С. Спас-

с к и й, Исследование реакций перегруппировок в ряду титаносилоксанов. I. Кинетика реакции диспропорционирования алкоксититаноариленсилоксанов. 1002

Б.А. З а й ц е в, Молекулярная рефракция и эффекты строения UI. Количественная оценка эффективности сопряжения в ненасыщенных алифатических и многоядерных ароматических углеводородах на основе экзальтации рефракции. 1016

Ф.К. И г н а т ь е в а, Я.И. Т у р ь я н, М.А. К о р ш у н о в, Полярографическое изучение щелочного гидролиза эфиров метакриловой кислоты с переменным алкокси-радикалом. Применение корреляционного анализа к изучению гидролиза аминокетильных эфиров. . 1038

Л.А. К у н д р ь ц к о в а, С.В. К у р о п и й, С. В. Б о г а т к о в, Е.М. Ч е р к а с о в а, Щелочной гидролиз сложных эфиров аминоспиртов в непротонированной форме. 1050

Н.С. К о з л о в, В.И. Л е т у н о в, И.С. Б е р д и н с к и й, В.В. М и с е н ж н и к о в, Строение и основность 2,4-дизамещенных 1ОН-индено [1,2-*g*]хинолинов. 1058

II. Механизмы реакций

В.С. М и х л и н, М.А. К о р ш у н о в, Я.И. Т у р ь я н, А.К. К о б я к о в, Эфиры α,β -ненасыщенных кислот с функциональными группами в алкоксирадикале. XI. Полярографическое исследование кинетики и механизма внутримолекулярной O-N ацильной перегруппировки аминокетильных эфиров метакриловой кислоты. 1068

Л.М. Л и т в и н е н к о, Г.В. С е м е н ю к, Кинетика некаталитического и катализируемого уксусной кислотой бензоилирования ариламина галоидангидридами бензойной кислоты. 1083

- Р.В. Визгер т, Е.Н. Оздр ов с к и й, И. В. К о з а к, И.М. О з д р о в с к а я, Влияние активации бензольных колец в арилсульфонатах на место разрыва связи в реакциях с нуклеофильными реагентами. I093
- Г.Ф. Т е р е щ е н к о, Г.И. К о л д о б с к и й, А.С. Е н и н, Л.И. Б а г а л, Механизм реакции Шмидта. IУ. Взаимодействие замещенных ацетофенонов с азотистоводородной кислотой в водных растворах серной кислоты. II02
- А.В. М а л я р е н к о, А.Л. С у в о р о в, С.С. С п а с с к и й, Исследование реакций перегруппировок в ряду титаносилоксанов. II. К вопросу о механизме реакции диспропорционирования алкоксититаноариленилоксанов. II17
- Б.В. П а с с е т, Л.С. К и р ь я н о в а, К вопросу об определении констант скоростей элементарных стадий сложных химических процессов. II24

III. Эффекты среды

- О.А. З а г у л я е в а, С.М. Ш е й н, А.И. Ш в е ц, В.П. М а м а е в, В.П. К р и в о п а л о в, Кинетика реакций замещенных 4- и 2-хлорпиримидинов с пиперидином. II33
- С.М. Ш е й н, П.П. Р о д и о н о в, Нуклеофильное замещение в полифторароматическом ряду. II. Влияние природы и состава растворителей на скорость реакции гексафторбензола с пиперидином. II50
- С.М. Ш е й н, П.П. Р о д и н о в, Нуклеофильное замещение в полифторароматическом ряду. III. Катализ пиперидином в реакции гексафторбензола с пиперидином в н.-гексане, диоксане и метаноле. II68
- Ю. К о п п е л ь, А. Т у у л м е т с, Влияние растворителя на реакцию Гриньяра. УП. Некоторые амины. II78

- Ю. К о п п е л ь, А. Т у у л м е т с, Влияние растворителя на реакцию Гриньяра. УШ. Метилаль и диэтиловый эфир диэтиленгликоля. I187
- Т.А. Т е н н о, А.И. Т а л ь в и к, Исследование кинетики ионизации нитроалканов в смешанных растворителях. I. Зависимость скорости от состава смеси. I194
- А.И. Т а л ь в и к, Т.А. Т е н н о, Исследование кинетики ионизации нитроалканов в смешанных растворителях. II. Зависимость скорости от строения нитроалкана и акцептора протона. I206
- М.И. В и н н и к, Н.Б. Л и б р о в и ч, Определение константы основности этилацетата в водных растворах серной кислоты из инфракрасных и ультрафиолетовых спектров. I221
- Э.С. П е т р о в, М.И. Т е р е х о в а, А.И. Ш а т е н ш т е й н, Эффекты сольватации катионов при определении равновесных кислотностей углеводов методом конкурирующего металлирования в эфирных растворах. I234
- Э.Р. У р б а с, Ю.Л. Х а л д н а, Протонизация ацетона в водных растворах хлорной кислоты. I247
- Т.К. Р о д и м а, Ю.Л. Х а л д н а, Т.А. С т а у б, Коэффициенты активности слабых оснований в водных растворах хлорной кислоты. Гамметтовские индикаторы, трифенилкарбинол и азулен. I258
- Т.К. Р о д и м а, Ю.Л. Х а л д н а, К учету коэффициентов активности при сравнении функций кислотности. . I273

CONTENTS

I. Structural Effects

p.p.
(Summaries)

B.V. Ghidaspov, I.M. Golubkov, I.A. Stepanov, N-Nitration of Aromatic Amines; Part II. Influence of Basicity of Amines on Reaction Rate .	942
I.M. Koshkina, L.A. Remizova, Ye.V. Yermilova, I.A. Favorskaya, Basicity of Acetylenic and Diacetylenic Amines.	952
E.B. Lifshits, L.M. Yagupolsky, D.Ya. Naroditskaya, I.I. Levkoyev, Investigation of the Dependence of the Properties of Polymethine Dyes upon the Electronic Nature of the Substituents in Heterocyclic Rings. III. On the Additivity of Substituent Effects on the Basicity of Imidacarbocyanines.	959
G.S. Litvinenko, V.I. Artyukhin, A.A. Andrusenko, D.V. Sokolov, V.V. Sosnova, M.N. Akimova, Stereochemistry of N-Heterocycles. XXVII. Steric Aspect of Inductive Effect Transfer in 6-Membered Heterocycles. .	975
J.P. Paris, A.A. Aaviksaar, A.A. Abdvakhabov, P.F. Sikk, Interaction of Organophosphorus Compounds with α -Chymotrypsin. V. The Influence of Branching in the Phosphoryl Portion of Quasisubstrates upon Their Antichymotrypsin Activity.	985
P.F. Sikk, A.A. Aaviksaar, N.N. Godovikov, N.A. Morozova, V.A. Palm, Interaction of Organophosphorus Compounds with α -Chymotrypsin. VI. Antichymotrypsin Activity of O-Ethyl-5-(ω -Ethylmercaptoalkyl)-Methylthiophosphorates and Their Methylsulfomethylates.	1000
A.L. Suvorov, A.V. Malyarenko, S.S.	

- S p a s s k y, Investigation of Rearrangement in a Number of Titanosiloxanes. I. The Kinetics of the Disproportionation Reaction of Alkoxytitanosilylenesiloxanes. 1014
- B.A. Z a i t s e v, Molecular Refraction and Structural Effects. VI. Quantitative Evaluation of the Degree of Conjugation in Unsaturated Aliphatic and Multinuclear Aromatic Hydrocarbons on the Basis of Refraction Exaltation. 1037
- F.K. I g n a t y e v a, Ya.I. T u r y a n, M.A. K o r s h u n o v, A Polarographic Study of Basic Hydrolysis of the Metacrylic Acid Esters with Variable Alkoxy-Radical. Application of Correlation Analysis in Studing the Hydrolysis of Aminoalkyl Esters. . . 1048
- L.A. K u n d r y u t s k o v a, S.V. K u r o p y, S.V. B o g a t k o v, E.M. C h e r k a s s o v a, Basic Hydrolysis of Esters of Amino Alcohols in Non-Protonated Form. 1057
- N.S. K o z l o v, V.I. L e t u n o v, I.S. B e r d i n s k y, V.V. M i s e n z h n i k o v, Basicity and Structure of 2,4-Disubstituted 10H-Indeno (1,2-g) quinolines. 1067

II. Reaction Mechanisms

- V.S. M i k h l i n, M.A. K o r s h u n o v, Y.I. T u r ' y a n, A.K. K o b y a k o v, Esters of α, β -Unsaturated Acid Having Functional Group in Alkoxy Radical. XI. Kinetics and Mechanism of Acyl O-N Intramolecular Rearrangement by Polarography. . . . 1081
- L.M. L i t v i n e n k o, G.V. S e m e n y u k, Kinetics of Non-Catalytic and Acetic Acid Catalyzed Benzoylation of Arylamine with Benzoyl Halides. 1092
- R.V. V i z g e r t, E.N. O z d r o v s k y, I.V. K o z a k, I.M. O z d r o v s k a y a, The Influence of

- Activation of Benzene Rings in Aryl Sulfonates on the Position of Bond Braking in the Reactions with Nucleophilic Reagents. **.II101**
- G.F. T e r e s h c h e n k o, G.I. K o l d o b s k y, A.S. Y e n i n, L.I. B a g a l, Mechanism of the Schmidt Reaction. IV. Interaction of Substituted Acetophenones with Hydrazoic Acid in Aqueous Sulfuric Acid Solutions. **.III16**
- A.V. M a l y a r e n k o, A.L. S u v o r o v, S.S. S p a s s k y, Investigation of Rearrangements of a Number of Titanosiloxanes. II. To the Problem Concerning the Mechanism of the Disproportionation Reaction of Alkoxytitanooarylenesiloxanes. **II23**
- B.V. P a s s e t, L.S. K i r y a n o v a, On the Determination of Rate Constants of Elementary Stages of Complicated Chemical Processes. **II32**

III. Solvent Effects

- V.A. Z a g u l a y e v a, S.M. S h e i n, A.I. S h v e t s, V.P. M a m a y e v, V.P. K r i v o p a l o v, Kinetics of the Reactions of Substituted 4- and 2-Chloropyrimidines with Piperidine. **II49**
- S.M. S h e i n, P.P. R o d i o n o v, Nucleophilic Substitution on Polyfluoro-Aromatic Series. II. The Influence of the Nature of Solvent on the Rate of the reaction of Hexafluoro-Benzene with Piperidine. **II67**
- S.M. S h e i n, P.P. R o d i o n o v, Nucleophilic Substitution in Polyfluoro-Aromatic Series. III. Piperidine Catalyzed Reaction of Hexafluoro-Benzene with Piperidine in n-Hexane, Dioxan, and Methanol. . . **II77**
- J. K o p p e l, A. T u u l m e t s, Effect of Solvents on Grignard Reaction. VII. Some Amines. **II86**
- J. K o p p e l, A. T u u l m e t s, Effect of Solvents on Grignard Reaction. VIII. Methylal and Diethyl

Ether of Diethyleneglycole.	I193
T. T e n n o, A. T a l v i k, The Investigation of the Kinetics of the Ionization of Nitroalkanes in Binary Solvent Mixtures. I. The Dependence of the Rate on the Composition of the Solvent.	I205
A. T a l v i k, T. T e n n o, The Investigation of the Kinetics of the Ionization of Nitroalkanes in Binary Solvent Mixtures. II. The Dependence of the Rate on the Nature of Reactants.	I220
M.I. V i n n i k, N.B. L i b r o v i c h, Basicity of Ethyl Acetate in Aqueous Sulfuric Acid Studied by Means of IR and UV Spectra	I233
E.S. P e t r o v, M.I. T e r e k h o v a, A.I. S h a - t e n s h t e i n, Solvation Effects of Cations at Determination of Equilibrium Basicity for Hydrocarbons Using Competing Metallation in Ether Solutions	I245
E. U r b a s, Ü. H a l d n a, A Study of the Basicity of Acetone in Aqueous Perchloric Acid.	I257
T. R o d i m a, Ü. H a l d n a, T. S t a u b, Activity Coefficients of Some Weak Bases in Aqueous Perchloric Acids. The Hammett Indicators, Azulene, and Triphenylcarbinol	I272
T. R o d i m a, Ü. H a l d n a, On the Relationships between Indicator Acidity Functions in Aqueous Sulfuric Acid.	I291

N -НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ. СООБЩЕНИЕ П. ВЛИЯНИЕ ОСНОВНОСТИ АМИНОВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ.

Гидаспов Б.В., Голубков И.М., Степанов И.А.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета
г. Ленинград, Л-13, Московский пр., 26.

Поступило 8 сентября 1970 г.

Спектрофотометрическим методом измерены константы основности (pK_a) ряда первичных и вторичных нитроанилинов. Измерены скорости нитрования этих анилинов смеси уксусной и азотной кислот, содержащими 28; 33,4 и 40% азотной кислоты. Показано, что с увеличением основности аминов скорость реакции возрастает. Последнее объясняется тем, что изменение основности изменяет концентрацию активного комплекса, которая и определяет скорость образования нитросоединения. Из температурной зависимости констант скорости установлено, что энергия активации нитрования мало зависит от основности $E^\ddagger_{\text{ср.}} = 17,2 \pm 0,8$ ккал/моль, процесс имеет энтропийный контроль. Проведена корреляция скорости нитрования ($\lg k$ эфф.) от основности амина (pK_a). Анализ уравнений Бренстеда показывает, что переходный комплекс по отношению к исходным и конечным продуктам занимает примерно равноценное положение ($\Delta S^\ddagger = 0,51 \pm 0,460$). Сделано предположение, что во время атаки нитрующей частицы образуется направленный π -комплекс и происходит частичное перераспределение заряда на протон. Затем этот рыхлый π -комплекс под действием среды изомеризуется в устойчивый σ -комплекс. Изомеризация π -комплекса в σ является медленной стадией, определяющей скорость нитрования.

В предыдущем сообщении [1] мы упоминали о том, что скорость **N**-нитрования ароматических аминов увеличивается с увеличением основности. Однако эта закономерность не была подробно изучена, и мы ограничились лишь установлением факта сущест-

ования такой зависимости. Целью настоящего исследования является более подробное изучение влияния основности субстрата на скорость N -нитрования. Существует мнение, что скорость N -нитрования вторичных ароматических аминов не зависит от основности аминов. Оно основывается на выводах, сделанных Хьюзом, Ингольдом и Пирсоном [2], которые установили, что скорости нитрования N -этил-, N - α -пропил-, N - α -бутил-тринитроанилина и N -метил-тринитроанилина одинаковы, а скорость нитрования N - i -пропил-2,4,6-тринитроанилина отличается за счет стерических препятствий. Противоположного мнения придерживаются Райт с сотрудниками [3,4], которые на основании работ по нитрованию вторичных аминов жирного ряда пришли к выводу, что скорость нитрования уменьшается с увеличением основности аминов.

Нами была подвергнута N -нитрованию серия соединений, использованная Ингольдом с сотрудниками [2], которая была значительно дополнена рядом вторичных и первичных ароматических аминов. Предполагалось, что использование замещенных анилинов, у которых ярко выражены как электронные, так и структурные изменения, позволит определить строение переходного комплекса. Обычным спектрофотометрическим методом [5] были измерены константы ионизации этих анилинов. В таблице I представлены константы ионизации, полученные с использованием различных значений H_0 . Линейная корреляция (рис. I) значений pK_a с σ^* -константами Тафта для вторичных тринитроанилинов показывает, что константы ионизации определяются в основном изменением электронной плотности на аминном азоте, вызванным индуктивным эффектом заместителя. Значение $\rho^* = -3,09$ (уравнение I, таблица 2) показывает, что константа ионизации весьма чувствительна к упомянутому изменению.

Все анилины нитровались кислотными смесями, содержащими 28; 33,4 и 40% - вес. азотной кислоты. Результаты кинетического исследования представлены в таблице 3. Как видно из таблицы скорость нитрования возрастает с увеличением основности аминов.

Эту закономерность логично объяснить тем, что изменение основности вызывает изменение концентрации активного комплек-

Таблица № 1. Значение констант ионизации pK_a , вычисленные с использованием различных значений H_0 .

№ ПП	Амин	H_0 [6] $25 \pm 3^\circ C$)	H_0 [7]			H_0 жж) [8]	H_0 жж) [9]	Литера - турные значения
			20°	40°	60°			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	$2.4.6-(NO_2)_3C_6H_2NH-CH_3$	$-5,75 \pm 0,06$	$-5,79 \pm 0,06$	-	-	-6,01	-5,89	-5,83 [II]
2.	"- $-C_2H_5$	$-5,38 \pm 0,07$	$-5,29 \pm 0,07$	$-5,24 \pm 0,07$	$-5,18 \pm 0,03$	-5,64	-5,53	
3.	"- $-C_3H_7-H$	$-5,64 \pm 0,02$	$-5,63 \pm 0,02$	$-5,59 \pm 0,02$	$-5,51 \pm 0,02$	-5,94	-5,82	
4.	"- $-C_4H_9-H$	$-5,48 \pm 0,02$	$-5,46 \pm 0,06$	$-5,39 \pm 0,05$	$-5,32 \pm 0,05$	-5,68	-5,57	
5.	"- $-CH_2CO_2H$	$-8,44 \pm 0,01$	$-8,52 \pm 0,01$	-	-	-9,27	-9,25	
6.	"- $-CH_2CO_2C_2H_5$	$-8,53 \pm 0,06$	-	-	-	-9,37	-9,37	
7.	$2.4-(NO_2)_2C_6H_3NH-CH_3$	$-4,71 \pm 0,07$	$-4,6 \pm 0,07$	$-4,51 \pm 0,07$	$-4,42 \pm 0,07$	-4,89	-4,78	-4,80 [II]
8.	"- $-C_2H_5$	$-4,28 \pm 0,06$	$-4,19 \pm 0,06$	$-4,13 \pm 0,06$	$-4,07 \pm 0,06$	-4,46	-4,41	
9.	"- $-C_3H_7-H$	$-4,15 \pm 0,05$	$-4,08 \pm 0,05$	$-4,06 \pm 0,05$	$-4,05 \pm 0,05$	-4,37	-4,29	
10.	"- $-O_3H_7$ и 30	$-4,88 \pm 0,07$	$-4,75 \pm 0,07$	-	-	-5,18	-5,10	
11.	"- $-C_4H_9-H$	$-4,26 \pm 0,03$	$-4,17 \pm 0,03$	$-4,13 \pm 0,03$	$-4,1 \pm 0,03$	-4,44	-4,38	
12.	"- $-CH_2CO_2H$	$-5,79 \pm 0,07$	$-5,83 \pm 0,07$	-	-	-6,05	-5,92	
13.	"- $-CH_2CO_2C_2H_5$	$-5,87 \pm 0,05$	-	-	-	-6,13	-6,00	
14.	$2.4.6(NO_2)_3C_6H_2NHC_2H_4CN$	$-7,71 \pm 0,05$	-	-	-	-8,5	-8,39	
15.	$2.4-(NO_2)_2C_6H_3NH_2$	$-4,28 \pm 0,02$	-	-	-	-4,41	-4,36	-4,38 [IO] -4,45 [8]

I	2	3	4	5	6	7	8	9
16.	$2.6-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$	$-5,37 \pm 0,06$	-	-	-	-5,60	-5,49	-5,64 [8] -5,54 [9]
17.	$2.4.6-(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2$	$-9,3 \pm 0,05$	-	-	-	-10,03	-10,18	-9,29 [10] -9,98 [8] -10,10 [9]

##) Погрешность в определении констант ионизации такая же как в случае: ж) графа 3.

934

Таблица № 2. Корреляционные уравнения констант ионизации и скоростей реакции N-нитрования замещенных нитроанилинов.

## п/п	корреляционные уравнения	r	s
1.	$\text{pK}_a = (-3,09 \pm 0,16) \sigma^- - (6,08 \pm 0,09)$	0,997	0,22
2.	$\lg k_{\text{эфф.}} = (0,51 \pm 0,04) \text{pK}_a - (1,1 \pm 0,08)$	0,952	0,32
3.	$\lg k_{\text{эфф.}} = (0,47 \pm 0,03) \text{pK}_a - (0,90 \pm 0,06)$	0,975	0,22
4.	$\lg k_{\text{эфф.}} = (0,46 \pm 0,04) \text{pK}_a + (0,09 \pm 0,07)$	0,982	0,20
5.	$\lg k_{\text{эфф.}} = (-1,16 \pm 0,12) \sigma^- - (4,42 \pm 0,07)$	0,971	0,17

Таблица № 3. Зависимость логарифмов k эфф. скоростей N -нитрования замещенных анилинов при $20^{\circ}C$ от основности амина и состава кислотной смеси.

№ ПП	Амин	pK_a	$lg k$ эфф.			σ Тафта
			28% HNO_3	33,4% HNO_3	40% HNO_3	
I	2	3	4	5	6	7
1.	2.4.6-(NO_2) $_3C_6H_2NH-CH_3$	-6,01 \pm 0,06	-4,26 \pm 0,03	-3,74 \pm 0,02	-2,61 \pm 0,03	0
2.	"-" - C_2H_5	-5,64 \pm 0,07	-4,30 \pm 0,02	-3,80 \pm 0,02	-2,66 \pm 0,01	-0,1
3.	"-" - C_3H_7-H	-5,94 \pm 0,02	-4,38 \pm 0,01	-3,86 \pm 0,01	-2,71 \pm 0,02	-0,115
4.	"-" - C_4H_9-H	-5,68 \pm 0,02	-4,33 \pm 0,02	-3,82 \pm 0,04	-2,63 \pm 0,03	-0,13
5.	"-" - CH_2CO_2H	-9,27 \pm 0,01	-5,56 \pm 0,03	-5,05 \pm 0,01	-4,00 \pm 0,02	1,05
6.	"-" - $CH_2CO_2C_2H_5$	-9,37 \pm 0,06	-5,62 \pm 0,02	-5,09 \pm 0,03	-4,06 \pm 0,01	1,0
7.	"-" - C_2H_4CH	-8,50 \pm 0,05	-5,46 \pm 0,03	-4,97 \pm 0,01	-3,96 \pm 0,04	0,8
8.	2.4-(NO_2) $_2C_6H_3NH-CH_3$	-4,89 \pm 0,07	-3,30 \pm 0,03	-2,84 \pm 0,03	-	-
9.	"-" - C_2H_5	-4,46 \pm 0,06	-3,40 \pm 0,01	-2,92 \pm 0,01	-	-
10.	"-" - C_3H_7-H	-4,37 \pm 0,05	-3,50 \pm 0,03	-3,03 \pm 0,02	-	-
11.	"-" - $C_3H_7-H_{30}$	-5,18 \pm 0,07	-3,70 \pm 0,03	-3,31 \pm 0,03	-	-
12.	"-" - C_4H_9-H	-4,44 \pm 0,03	-3,41 \pm 0,04	-2,95 \pm 0,03	-	-
13.	"-" - CH_2CO_2H	-6,05 \pm 0,07	-4,23 \pm 0,01	-3,72 \pm 0,01	-2,59 \pm 0,02	-
14.	"-" - $CH_2CO_2O_2H_5$	-6,13 \pm 0,05	-4,38 \pm 0,01	-3,81 \pm 0,02	-2,68 \pm 0,01	-
15.	2.4. -(NO_2) $_2C_6H_3NH_2$	-4,41 \pm 0,02	-2,65 \pm 0,03	-	-	-
16.	2.6- (NO_2) $_2C_6H_3NH_2$	-5,60 \pm 0,06	-3,38 \pm 0,02	--	-	-
17.	2.4.6-(NO_2) $_3C_6H_2NH_2$	-10,03 \pm 0,05	-6,40 \pm 0,01	-5,90 \pm 0,03	-4,83 \pm 0,04	-

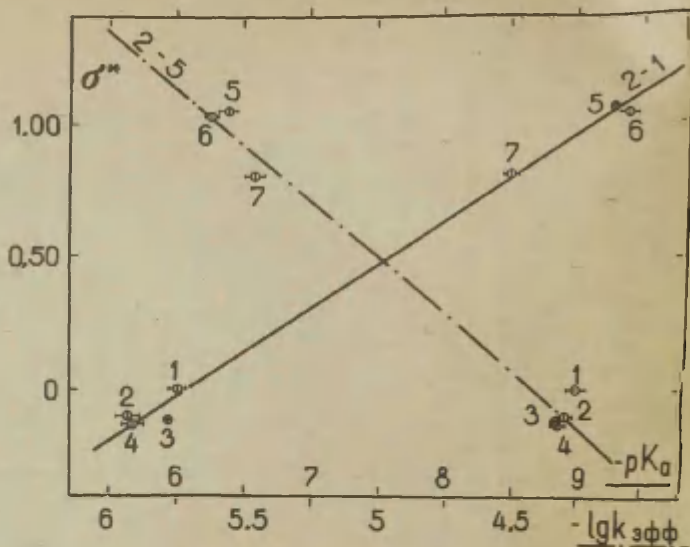


Рис. I. Зависимость констант ионизации (—) и констант скорости нитрования (- - -) вторичных нитроанилинов от индуктивных эффектов заместителей. Нумерация кривых соответствует табл. 2, нумерация точек — табл. I и 3.

са, которая определяет скорость образования нитросоединения. На рисунке 2 представлена зависимость между константами скорости нитрования и константами ионизации, связывающая свободную энергию активации со свободной энергией ионизации [12]. Эта зависимость описывается уравнением Бренстеда (уравнение 2, 3, 4, таблица 2). Величина коэффициента $B = 0,51 \pm 0,460$ показывает, что переходный комплекс по отношению к исходным и конечным продуктам занимает примерно равноценное положение, несколько ближе к исходному состоянию.

Данные, приведенные в таблице 4, позволяют так же проследить изменение энтропии и энтальпии активации и сделать некоторые предположения о строении переходного комплекса. Как видно из таблицы изменение энтальпии остается практически постоянным, реакция контролируется энтропийными факторами.

Таблица №4. Значение энтальпий и энтропий активации
N-нитрования анилинов смесями азотной
и уксусной кислот.

№ пп	Амин	ΔH°	$\lg k_0$	ΔS°
I	2	3	4	5
Содержание HNO_3 в смеси 28%.				
1.	$2.4.6-(NO_2)_3C_6H_2NH-CH_3$	$17,0 \pm 0,3$	$8,96 \pm 0,02$	$-17,5 \pm 0,1$
2.	" - $-C_2H_5$	$17,2 \pm 0,3$	$8,90 \pm 0,02$	$-17,8 \pm 0,5$
3.	" - $-C_3H_7-H$	$17,1 \pm 0,5$	$8,84 \pm 0,01$	$-18,1 \pm 0,1$
4.	" - $-C_4H_9-H$	$17,0 \pm 0,5$	$8,88 \pm 0,01$	$-17,9 \pm 0,1$
5.	" - $-CH_2CO_2H$	$16,3 \pm 0,5$	$7,66 \pm 0,02$	$-23,4 \pm 0,1$
6.	" - $-CH_2CO_2C_2H_5$	$17,0 \pm 0,4$	$7,60 \pm 0,01$	$-23,7 \pm 0,1$
7.	$2.4.6-(NO_2)_3C_6H_2NH_2$	$15,8 \pm 0,2$	$6,85 \pm 0,03$	$-27,2 \pm 0,2$
8.	$2.4-(NO_2)_2C_6H_3NH-CH_3$	$15,9 \pm 0,5$	$9,93 \pm 0,02$	$-13,1 \pm 0,1$
9.	" - $-C_2H_5$	$16,8 \pm 0,3$	$9,85 \pm 0,02$	$-13,4 \pm 0,1$
10.	" - $-C_3H_7-H$	$16,9 \pm 0,5$	$9,76 \pm 0,01$	$-13,9 \pm 0,1$
11.	" - $-CH_2CO_2H$	$17,1 \pm 0,4$	$8,98 \pm 0,01$	$-17,4 \pm 0,1$
12.	" - $-CH_2CO_2C_2H_5$	$17,2 \pm 0,3$	$8,94 \pm 0,03$	$-17,6 \pm 0,2$
Содержание HNO_3 в смеси 33,4%.				
1.	$2.4.6-(NO_2)_3C_6H_2NH-CH_3$	$16,7 \pm 0,5$	$9,26 \pm 0,01$	$-16,1 \pm 0,1$
2.	" - $-C_2H_5$	$16,6 \pm 0,5$	$9,21 \pm 0,03$	$-16,4 \pm 0,2$
3.	" - $-C_3H_7-H$	$16,9 \pm 0,4$	$9,15 \pm 0,02$	$-16,6 \pm 0,1$
4.	" - $-C_4H_9-H$	$16,7 \pm 0,2$	$9,17 \pm 0,01$	$-16,5 \pm 0,1$
5.	" - $-CH_2CO_2H$	$16,7 \pm 0,3$	$7,95 \pm 0,02$	$-22,1 \pm 0,1$
6.	" - $-CH_2CO_2C_2H_5$	$16,5 \pm 0,4$	$7,91 \pm 0,03$	$-22,3 \pm 0,2$
7.	$2.4.6-(NO_2)_3C_6H_2NH_2$	$15,9 \pm 0,2$	$7,21 \pm 0,01$	$-25,9 \pm 0,1$
8.	$2.4-(NO_2)_2C_6H_3NH-CH_3$	$16,3 \pm 0,3$	$10,20 \pm 0,01$	$-11,8 \pm 0,2$
9.	" - $-C_2H_5$	$16,2 \pm 0,4$	$10,11 \pm 0,02$	$-12,3 \pm 0,1$
10.	" - $-C_3H_7-H$	$16,4 \pm 0,4$	$10,02 \pm 0,01$	$-12,7 \pm 0,1$
11.	" - $-CH_2CO_2H$	$16,7 \pm 0,3$	$9,23 \pm 0,01$	$-16,3 \pm 0,1$
12.	" - $-CH_2CO_2C_2H_5$	$16,8 \pm 0,2$	$9,14 \pm 0,03$	$-16,7 \pm 0,2$

I	2	3	4	5
	Содержание HNO_3 в смеси 40%.			
1.	$2.4.6-(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}-\text{CH}_3$	$16,3 \pm 0,4$	$10,12 \pm 0,02$	$-12,2 \pm 0,1$
2.	"- $-\text{C}_2\text{H}_5$	$16,4 \pm 0,3$	$10,07 \pm 0,03$	$-12,4 \pm 0,2$
3.	"- $-\text{C}_3\text{H}_7-\text{H}$	$16,5 \pm 0,5$	$9,98 \pm 0,02$	$-12,8 \pm 0,1$
4.	"- $-\text{C}_4\text{H}_9-\text{H}$	$16,6 \pm 0,5$	$10,10 \pm 0,03$	$-12,3 \pm 0,2$
5.	"- $-\text{CH}_2\text{OO}_2\text{H}$	$17,0 \pm 0,5$	$8,84 \pm 0,01$	$-18,1 \pm 0,1$
6.	"- $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$16,5 \pm 0,4$	$8,76 \pm 0,01$	$-18,4 \pm 0,1$
7.	$2.4.6-(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2$	$16,0 \pm 0,5$	$7,92 \pm 0,02$	$-22,3 \pm 0,1$
8.	$2.4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$16,4 \pm 0,3$	$10,13 \pm 0,03$	$-12,2 \pm 0,2$
9.	"- $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$16,7 \pm 0,3$	$10,05 \pm 0,02$	$-12,5 \pm 0,1$

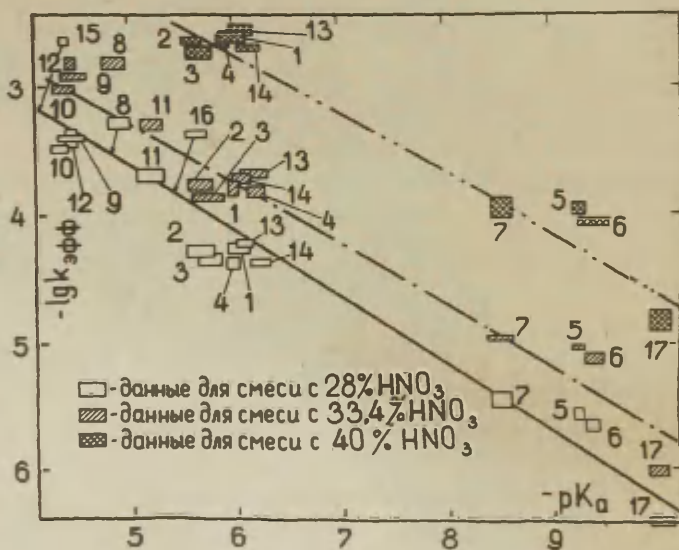
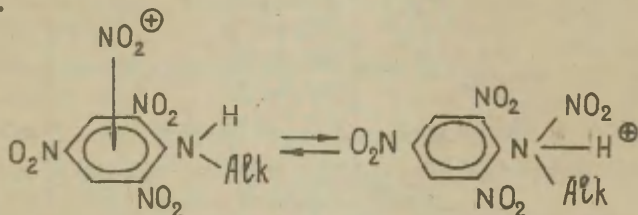


Рис.2. Зависимость между константами скорости нитрования и константами ионизации. Нумерация точек соответствует таблице 3.

Наблюдаемое изменение ΔS^\ddagger связано, по-видимому, со все большей локализацией заряда на протоне в переходном состоянии при уменьшении основности амина. Сопоставление результатов, помещенных в таблицах 3 и 4, наводит на мысль, что для исследованных аминов в переходном состоянии нитроний-катион (или другой электрофильный нитрующий агент) связан с π , p-сопряженной системой анилинов, а не локализован у атома азота. В противном случае не было бы столь строгого соответствия изменения $\lg k$ эфф. рКа аминов в ряду метил- ÷ бутил- 2,4- динитро- и 2,4,6 -тринитроанилинов. Об этом же свидетельствует хорошая корреляция констант скоростей и σ^* -констант Тафта (рис. I; уравнение 5, таблица 2). Таким

образом можно допустить, что при атаке нитроний-катиона первоначально образуется промежуточное соединение типа π -комплекса. Разумеется, что положение равновесия в этой реакции зависит от основности амина. На стадии, лимитирующей общую скорость нитрования происходит перемещение катиона нитрония к нуклеофильному атому азота аминной группы и образование протонированного π -нитроамина (аналог σ -комплекса).



Дальнейшая судьба протонированного π -нитроамина зависит от кислотности среды и активности нуклеофильных частиц в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения влияния основности аминов на скорость π -нитрования нами были синтезированы ряд ди- и тринитроанилинов и их π -замещенных аналогов. В основу синтеза был положен метод Ромбурга [13] -конденсация соответствующих полинитрохлорензолов с аммиаком или алкиламинами.

Таблица № 5.

Некоторые константы анилинов, использованных для изучения кинетики N-нитрования.

№ пп	Амин	Температура плавления °С		Аналитическая длина волны λ мк
		Опытная	Литературные данные [14]	
1.	2.4.6-(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ NH-CH ₃	113,4+113,6	114	347,5
2.	"-C ₂ H ₅	94 + 94,5	96	347,5
3.	"-C ₃ H ₇ -H	58 + 58,5	59	353
4.	"-C ₄ H ₉ -H	77 + 79	79 ж)	348,5
5.	"-CH ₂ CO ₂ H	160,8+161	161	332,5
6.	"-CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	91 + 92	93 ж)	332
7.	"-C ₂ H ₄ CH	139,2+140	140 ж)	335
8.	2.4.-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ NH-CH ₃	177,8+178	177	365
9.	"-C ₂ H ₅	113 +113,2	113+114	362
10.	"-C ₃ H ₇ -H	94 + 94,3	95	365
11.	"-C ₃ H ₇ -и30	93 + 94	94+95	361
12.	"-C ₄ H ₉ -H	74,5+ 75	76 ж)	367,5
13.	"-CH ₂ CO ₂ H	202,5+203	205	356,5
14.	"-CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	145,8+144	144	356
15.	2.4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ NH ₂	177,7+178	178	425
16.	2.6-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ NH ₂	137 +138	138	422,5
17.	2.4.6-(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ NH ₂	192 +193	195+196	405

ж) Другие литературные источники.

Константы ионизации были измерены обычным спектрофотометрическим методом в серной кислоте. Рабочие растворы анилинов готовились объемным методом разведением высококонцентрированных растворов слабой серной кислотой. Содержание серной кислоты в рабочих растворах контролировалось алкаиметрическим титрованием. Степень ионизации определялась в 7 +10 растворах различной кислотности.

Методика приготовления нитрующих кислотных смесей и техника нитрования аналогичны описанным в сообщении I.

Л и т е р а т у р а

1. Б.В.Гидаспов, И.М.Голубков - "Реакционная способность органических соединений", выпуск 3 (25), (1970).
2. E.D.Hughes, C.K.Ingold, R.B.Pearson, J.Chem.Soc., 12, 4357, (1958).
3. G.R.Dunn, J.C.MacKenzie, G.F.Wright, Canad. J.Res., 26, B, 104, (1948).
4. W.J.Chute, G.R.Dunn, J.C.MacKenzie, G.S.Myers, G.N.R.Smart, J.W.Suggit, G.F.Wright, Canad. J.Res., 26, B, 114 (1948).
5. А.Альберт, Е.Сергент, "Константы ионизации кислот и оснований", Л., "Химия", 1967г.
6. M.A.Paul, F.A.Long, Chem. Revs., 57, 1 (1957).
7. А.И.Гельбштейн, Г.Г.Щеглова, М.И.Темкин, ЖНХ, I, 506 (1956).
8. М.И.Винник, Успехи химии, т. XXXV, II, 1922-1952, (1966).
9. M.J.Jorgenson, D.R.Hartter, J.Amer.Chem.Soc., 85, (7), 878, (1963).
10. L.P.Hammett, A.J.Deyrup, J.Amer.Chem.Soc., 54, 2721, (1932).
11. E.A.Halevi, Hussim, Arza Ron, J.Chem.Soc., 866 (1963).
12. В.А. Палым. "Основы количественной теории органических реакций", Л., "Химия", 1967г.
13. P.Romburgh, Recueil trav. chim., 2, 103 (1883).
14. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Bd.12.

N-Nitration of Aromatic Amines. Part II.
Influence of Basicity of Amines on Reaction
Rate

B.V.Ghidaspov, I.M.Golubkov, I.A.Stepanov
Leningrad Lensoviet Institute of Technology,
Leningrad

Received September 8, 1970

S u m m a r y

Using the spectrophotometric method the basicity constants pK_a 's of a number of primary and secondary amines in aqueous sulfuric acid have been measured (see Table 1 in the Russian text). It has been shown that the pK_a values of trinitroanilines can be well correlated with the Taft σ^* constants (see Fig.1, Eq.(1), and Table 2). The nitration rates of these anilines in the mixtures of acetic and nitric acids, containing 28, 33, and 40% by weight nitric acid, have been measured (see Table 3). It has been shown that the increase in basicity of amines results in the increase in the nitration rate. That phenomenon could be explained by the the influence of the basicity on the concentration of the ac-activated complex, which in turn determines the formation rate of the nitro compound. The nitration rate ($\log k_{eff}$) was found to correlate linearly with the basicity (pK_a) of amine (see Fig.2, Eqs.(2), (3), (4), and Table 2).

The analysis of the Brønsted equation shows that the transition state is nearly equally removed from both the initial and the final states ($\beta = 0.51 - 0.46$). From the temperature dependence of the rate constant it has been found that the activation energy of nitration depends weakly on the basicity $E_{cp}^\ddagger = 17.2 \pm 0.8$ kcal/mol and the process turns out to be an entropy controlled (see Table 4). On the basis of the concordant data in Tables 3 and 4, as well as of a good correlation between the nitra-

tion rates and the Taft σ^* constants (see Fig.1, Eq.(5), and Table 2) it has been assumed that during the attack of a nitrating particle an oriented π -complex is formed, a partial charge redistribution on proton carried out, and after that under the influence of medium the π -complex isomerized yielding a stable σ -complex. The last step as the slowest determines the nitration rate.

ОСНОВНОСТЬ АЦЕТИЛЕНОВЫХ И ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ АМИНОВ.

И.М.Кошкина, Л.А.Ремизова, Е.В.Ермилова,
И.А.Фаворская.

Ленинградский государственный университет им.А.А.
Жданова, кафедра органической химии, Ленинград.

Поступило 25 сентября 1970 г.

Методом потенциметрического титрования в воде, метаноле и смешанном растворителе (вода-метанол) при 25°C определены значения pK_a ряда ацетиленовых и диацетиленовых аминов. Получены корреляционные уравнения $pK_a/H_2O - pK_a/MeOH$ и $pK_a/H_2O - \sum \sigma^*$ *

В литературе имеется ряд работ^{/1-3/}, на основании которых очевидно, что величины pK_a/H_2O для третичных аминов, содержащих электроноакцепторные группировки, не могут быть рассчитаны по уравнению Холла^{/4/}.

Установление закономерностей, которые позволили бы предсказать силу оснований в зависимости от их строения, является весьма актуальной задачей, представляющей значительный интерес для химиков-органиков.

Исследование большого числа алифатических аминов позволило Холлу^{/4/}, а затем Кондону^{/5/} составить корреляционные уравнения для предсказания основности первичных, вторичных и третичных аминов в воде.

Среди третичных аминов, величины pK_a которых использовались для вывода корреляционного уравнения, были данные, относящиеся и к ацетиленовому амину - диметилпропаргиламину. Однако, значение pK_a диметилпропаргиламина, использованное Холлом^{/4/}, было взято из работы Кемпбелла^{/6/}, в которой константы основности для всех исследованных аминов были заниженными вследствие того, что ионная сила раствора во время эксперимента менялась в широком интервале.

Задачей нашего исследования являлось определение значений $pK_a/H_2O/$ для некоторых ацетиленовых и диацетиленовых аминов. С другой стороны, установление зависимости $pK_a/H_2O/ - \sum \sigma^*$ /суммой констант Тафта/ позволило нам оценить значение некоторых ранее неизвестных индукционных констант ацетиленовых и диацетиленовых группировок.

В литературе^{/7/} имеются указания относительно того, что совместное рассмотрение электроотрицательных заместителей с алкильными, по-видимому, является не вполне оправданным, поэтому рабочая прямая корреляции строилась на основании данных для ацетиленовых аминов в координатах $pK_a/H_2O/ - \sum \sigma^*$.

Ранее нами было изучено влияние замещения у тройной связи на основность ацетиленовых аминов^{/8/}; в настоящем сообщении для некоторых из этих аминов уточнены значения $pK_a/H_2O/$.

Определение основности проводилось методом потенциометрического титрования с использованием стеклянного электрода марки ННТ и муфточного каломельного электрода в качестве электрода сравнения. Измерение эдс осуществлялось на компенсационной установке (рН-метр ЛПУ-01 и потенциометр ППТВ-1) с точностью 1 мВ (0,02 единиц рН). Ежедневно осуществлялась калибровка электродов по водным буферным растворам.

Титрование проводилось в атмосфере сухого аргона, свободного от углекислого газа, 0,1н раствором соляной кислоты. Для титрования использовались свежеперегнанные амины, индивидуальность которых подтверждалась данными элементарного анализа, ИК-спектров, газо-жидкостной и тонкослойной хроматографии.

1-диметиламино-2-пропин (1), 1-диэтиламино-2-пропин (2), 1-диметиламино-2-бутин (3), 1-диметиламино-2-пентин (4) титровались в водном растворе при концентрациях 0,003н, 0,005н, 0,008н. Хода констант основности с изменением концентрации не наблюдалось. Расчёт констант основности проводился по методу Альберта и Сержента^{/9/}.

Ацетиленовые амины 2-метил-2-диметиламино-3-бутин(5), 2-метил-2-диметиламино-3-пентин(6), 2-метил-2-диметил-амино-3-гексин(7) из-за плохой растворимости в воде титровались в водно-метанольных растворах с различным содержанием метанола (10%, 20%, 30%, 50%). Значения $pK_a/H_2O/$ определялись экстраполяцией по методу, описанному Холлом ^{/10/}.

Таблица 1.

Константы основности моноацетиленовых аминов в воде.

№	Амин	pK_a ^{/25°/}	Средне-кв. ошибка	Доверит. интервал для $\alpha=0,98$
1	$(CH_3)_2 N-CH_2-C\equiv CH$	7,45	0,019	0,02
2	$(C_2H_5)_2 N-CH_2-C\equiv CH$	7,97	0,010	0,01
3	$(CH_3)_2 N-CH_2-C\equiv C-CH_3$	8,28	0,015	0,01
4	$(CH_3)_2 N-CH_2-C\equiv C-C_2H_5$	7,98	0,019	0,01
5	$(CH_3)_2 N-C(CH_3)_2-C\equiv CH$	7,96	0,026	0,04
6	$(CH_3)_2 N-C(CH_3)_2-C\equiv C-CH_3$	8,91	0,025	0,03
7	$(CH_3)_2 N-C(CH_3)_2-C\equiv C-C_2H_5$	8,79	0,019	0,03

На основании известных в литературе значений δ^* для алкилильных групп $-CH_2-C\equiv CH$ 0,76 ^{/4,11/}, $-CH_2-C\equiv C-CH_3$ 0,45 ^{/12,13/}, $-CH_2-C\equiv C-C_2H_5$ 0,56 ^{/12/} и полученных нами экспериментальных значений $pK_a/H_2O/$ для ацетиленовых аминов 1-4 (табл.1) методом наименьших квадратов ^{/14/} было рассчитано уравнение линейной регрессии:

$$(1) \quad pK_a/H_2O/ = (9,47 \pm 0,03) - (2,67 \pm 0,04) \sum \delta^*$$

На рисунке 1 представлена прямая корреляции $pK_a/H_2O/ - \sum \delta^*$ (коэффициент корреляции $r=0,999$, стандартное отклонение $S=0,01$).

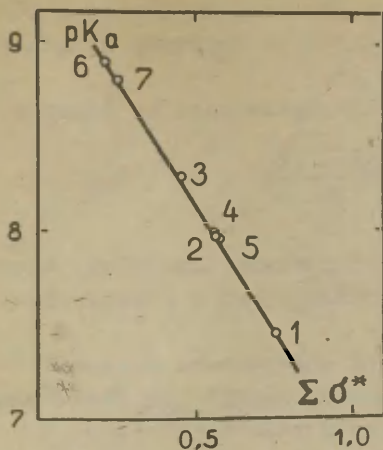


Рис. 1

$$r = 0,999$$

$$S_0 = 0,01$$

Номера точек на графике соответствуют номерам ацетиленовых аминов в табл. 1.

Полученное уравнение корреляции $pK_a/H_2O/ - \Sigma \sigma^*$ дало возможность рассчитать неизвестные ранее индукционные константы алкинильных групп (табл. 2).

Таблица 2.

Индукционные константы алкинильных групп.

Р	Алкинильная группа	σ^*
1	$-C(CH_3)_2 - C \equiv CH$	$0,57 \pm 0,01$
2	$-C(CH_3)_2 - C \equiv C - CH_3$	$0,21 \pm 0,01$
3	$-C(CH_3)_2 - C \equiv C - C_2H_5$	$0,25 \pm 0,01$

Для моноацетиленовых аминов 1-7 (табл. 1) была установлена зависимость $pK_a/H_2O/ - pK_a/MeOH/$, которая позволила определить $pK_a/H_2O/$ ряда диацетиленовых аминов, нерастворимых в водно-метанольных растворах.

Определение $pK_a/MeOH/$ осуществлялось титрованием 0,1н раствором хлорной кислоты в метаноле с использованием стеклянного электрода и муфточного каломельно-

го электрода, заполненного насыщенным раствором HCl в метаноле. Использовались 0,003н растворы аминов в метаноле.

Расчет значений $pK_a/\text{MeOH/}$ проводился по формуле

$$(2) \quad pK_a^x = pK_a^o + \frac{E_{1/2}^x - E_{1/2}^o}{59}$$

где $E_{1/2}$ - потенциал полунейтрализации основания, индексы "x" и "o" соответствуют исследуемому и стандартному основанию соответственно.

В качестве стандарта при определении значений $pK_a/\text{MeOH/}$ нами был использован кодеин ($pK_a/\text{MeOH/}$ для кодеина 8,6 взято из работ Имайлова¹⁵).

Потенциал полунейтрализации определялся линейным интерполированием в координатах $1/2(x/1-x) - E(\text{мВ})$, где x - нейтрализованная часть основания. Титрование стандартного основания для определения $E_{1/2}^o$ проводилось ежедневно.

На основании полученных экспериментальных данных была построена графическая зависимость $pK_a/\text{H}_2\text{O/}$ - $pK_a/\text{MeOH/}$ (рис. 2) и методом наименьших квадратов получено следующее уравнение:

$$(3) \quad pK_a/\text{H}_2\text{O/} = -3,70 + 1,45pK_a/\text{MeOH/}$$

(коэффициент корреляции $r = 0,981$
стандартное отклонение $S_o = 0,11$)

Значения pK_a в метаноле для моноацетиленовых аминов представлены в таблице 3.

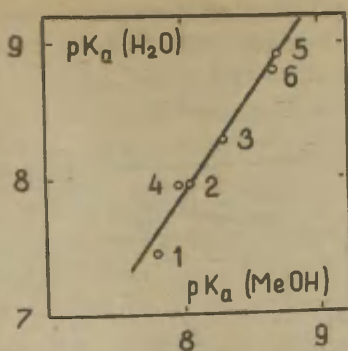


Рис. 2

$$\gamma = 0,981$$

$$\delta = 0,11$$

Номера точек на графике соответствуют номерам ацетиленовых аминов в таблице 3.

Таблица 3.

Константы основности моноацетиленовых аминов в метаноле.

Р	Амин	pK_a /25°/	Средне-кв.др. ошибка	Доверит. интервал для $\alpha = 0,95$
1	$(CH_3)_2 N-CH_2-C \equiv CH$	7,80	0,023	0,05
2	$(C_2H_5)_2 N-CH_2-C \equiv CH$	8,04	0,026	0,06
3	$(CH_3)_2 N-CH_2-C \equiv C-CH_3$	8,29	0,015	0,04
4	$(CH_3)_2 N-C(CH_3)_2-C \equiv CH$	7,96	0,018	0,02
5	$(CH_3)_2 N-C(CH_3)_2-C \equiv C-CH_3$	8,70	0,020	0,05
6	$(CH_3)_2 N-C(CH_3)_2-C \equiv C-C_2H_5$	8,66	0,025	0,04

Диацетиленовые амины 1-8 (табл.4) 1-диметиламино-5-п-хлорфенил-2,4-пентадиин (1), 1-диметиламино-5-фенил-2,4-пентадиин (2), 1-диметиламино-5-п-толил-2,4-пентадиин (3), 1-диметиламино-5-п-метоксифенил-2,4-пентадиин (4), 2-метил-2-диметиламино-6-п-хлорфенил-3,5-гексадиин (5), 2-метил-2-диметиламино-6-фенил-3,5-гексадиин (6), 2-метил-2-диметиламино-6-п-толил-3,5-гексадиин (7), 2-метил-2-диметиламино-6-п-метоксифенил-3,5-гексадиин (8), полученные по методу Кадио¹⁶, были также оттитрованы в метаноле. Для этого использовались свежепере-

перекристаллизованные препараты, охарактеризованные данными элементарного анализа, ИК- и УФ- спектров. Индивидуальность аминов подтверждалась методом ТСХ на окиси алюминия. Полученные значения pK_a представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Р	Амин	pK_a /MeOH/	pK_a /H ₂ O/	Средне-квадр. ошибка	Доберман интервал для $\lambda=0,95$
1	$(CH_3)_2N-CH_2-(C\equiv C)_2-C_6H_4-Ce$	7,11	6,61	0,045	0,10
2	$(CH_3)_2N-CH_2-(C\equiv C)_2-C_6H_5$	7,22	6,77	0,035	0,05
3	$(CH_3)_2N-CH_2-(C\equiv C)_2-C_6H_4-CH_3$	7,41	7,04	0,015	0,04
4	$(CH_3)_2N-CH_2-(C\equiv C)_2-C_6H_4-OCH_3$	7,43	7,07	0,032	0,08
5	$(CH_3)_2N-C(CH_3)_2-(C\equiv C)_2-C_6H_4-Ce$	7,19	6,72	0,045	0,10
6	$(CH_3)_2N-C(CH_3)_2-(C\equiv C)_2-C_6H_5$	7,38	7,00	0,017	0,04
7	$(CH_3)_2N-C(CH_3)_2-(C\equiv C)_2-C_6H_4-CH_3$	7,48	7,14	0,015	0,04
8	$(CH_3)_2N-C(CH_3)_2-(C\equiv C)_2-C_6H_4-OCH_3$	7,50	7,17	0,011	0,02

Используя полученные значения pK_a диацетиленовых аминов в метаноле, с помощью уравнения (3) были рассчитаны константы основности этих соединений в воде (табл. 4).

Выведенное ранее уравнение (1) зависимости pK_a в воде от сумм индукционных констант Тафта дало нам возможность определить неизвестные ранее индукционные константы ряда диацетиленовых группировок. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5.

Индукционные константы диацетиленовых группировок.

Р	Диацетиленовые группировки	σ^*
1	$-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_4-C1$	$1,07 \pm 0,02$
2	$-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_5$	$1,01 \pm 0,02$
3	$-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_4-CH_3$	$0,91 \pm 0,01$
4	$-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_4-OCH_3$	$0,89 \pm 0,01$
5	$-C(CH_3)_2-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_4-C1$	$1,03 \pm 0,02$
6	$-C(CH_3)_2-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_5$	$0,93 \pm 0,01$
7	$-C(CH_3)_2-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_4-CH_3$	$0,87 \pm 0,01$
	$-C(CH_3)_2-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_4-OCH_3$	$0,86 \pm 0,01$

Литература.

1. А.В.Подольский, Л.С.Герман, И.Л.Кнустьянц, Изв. АН СССР, сер.хим., 1967, 1134.
2. G.W.Stevenson, D.Williamson, J.Am.Chem.Sos. 1958, 80, 5943.
3. Б.А.Гусева, Б.А.Порай-Кошиц, Реакц.способн.орг.соед. 1965, 2(P4), 29
4. Н.К.Hall, J.Am.Chem.Sos., 1957, 79, 5441.
5. F.E.Kondon, J.Am.Chem.Sos., 1965, 87, 4485.
6. C.N.Campbell, F.C.Fatora, J.Org.Chem., 1952, 17, 1141.
7. В.А.Пальм "Основн количественной теории органических реакций" Изд. "Химия", Л.(Ленингр.отд-ние), 1964.
8. И.А.Фаворская, Э.А.Шевченко, И.М.Кожкина, К.А.Авербург, ЖОрХ, 1969, 5, 201.
9. А.Альберт, Е.Сергент, "Константы ионизации кислот и оснований", М-Л, "Химия"(Ленингр.отд-ние), 1964.
10. Н.К.Hall, Sprinkle, J.Am.Chem.Sos., 1932, 54, 3469.
11. G.H.Mansfield, M.C.Whiting, J.Chem.Sos., 1956, 4761.
12. Б.А.Трофимов, Реакц.способн.орг.соед., 1969, 6, 351.
13. Р.И.Кругликова, С.В.Васильев, Г.Р.Калинина, ЖОХ, 1968, 38, 1961.
14. А.Н.Зайдель "Элементарные оценки ошибок измерений", "Наука", Ленинград, 1968.
15. Н.А.Измайлов, Т.В.Мохарова, И.Физ.Химии, 1960, 34, 1709.
16. W.Chodkiewicz, J.S.Alhuwalia, P.Cadiot, A.Willemart, Compt.rend., 1957, 245, 322.

Basicity of Acetylenic and Diacetylenic
Amines

I.M.Koshkina, L.A.Remizova, Ye.V.Yermilova,
I.A.Favorskaya

Chemistry Department, Leningrad State
University, Leningrad

Received September 25, 1970

S u m m a r y

The constants of basicity in water of a number of acetylenic tertiary amines were determined by the method of potentiometric titration. The equation of linear regression (Eq.(1) in the Russian text)

$$pK_a(H_2O) = (9.47 \pm 0.03) - (2.67 \pm 0.04)\sum\sigma^*$$

was deduced by the least square method on the basis of an excellent correlation ($r = 0.999$, $s = 0.01$) of the pK_a values of acetylenic amines (see Table 1) with the sum of Taft σ^* constants (see Fig. 1). For acetylenic amines the dependence $pK_a(H_2O)$ vs $pK_a(MeOH)$ was elucidated (see Fig. 2) and used for calculation the $pK_a(H_2O)$ values for diacetylenic amines (see Table 4). Using Eq.(1) a number of the induction constants of acetylenic (see Table 2) and diacetylenic (see Table 5) groups were calculated.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ОТ ЭЛЕКТРОННОГО ХАРАКТЕРА ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЯДРАХ

Ш. ОБ АДДИТИВНОМ ВЛИЯНИИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ОСНОВНОСТЬ ИМИДАКАРБОЦИАНИНОВ

Э.Б.Лифшиц, Л.М.Ягупольский, Д.Я.Народицкая,
И.И.Левкоев

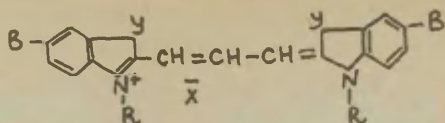
ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТ (Москва), МОХ АН УССР (Киев)

Поступило 27 сентября 1970г.

Показано, что значения r_{Ka} ряда 1,1',3,3'-тетра-этил-5,5',6,6'-тетразамещенных и некоторых несимметричных имидакарбоцианинов, рассчитанные по уравнению $r_{Ka}=5,83-3,23 / \sigma_p^{(B)} + \sigma_p^{(B')} /$, как правило совпадают с экспериментальными величинами, что свидетельствует об аддитивном влиянии заместителей на основность этих красителей. Пониженная основность некоторых из исследованных имидакарбоцианинов по сравнению с теоретическими значениями обусловлена прямым полярным сопряжением электроноакцепторных O_2N - и FCO_2S -групп с атомом F или CH_3O -группой, что существенно уменьшает мезомерное взаимодействие заместителей с хромофором. Наличие взаимодействия этих заместителей между собой подтверждено сопоставлением экспериментальных и рассчитанных величин дипольных моментов соответствующих п-дизамещенных бензолов.

Принцип аддитивности влияния заместителей в ароматических системах неоднократно обсуждался в литературе /см. 1,2)/. Однако в ряду полиметиновых красителей отмечалось лишь аддитивное влияние заместителей в гетероциклических ядрах на смещение максимума поглощения /напр. 3-5/.

Ранее нами была установлена линейная зависимость между значениями основности r_{Ka} карбоцианинов I и величинами σ_p -констант Гаммета заместителей в п,п'-положениях к атомам азота гетероциклических ядер^{6,7)}.



I

$Y - C/CH_2/2$; S ; $-CH=CH-$; $N - Alk$; $R - Alk, Ph$;
 $B - H$ - или различные заместители; \bar{X} - кислотный остаток.

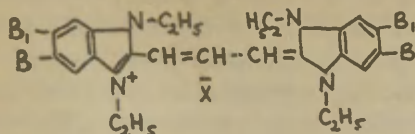
При этом для 5,5'-дизамещенных 1,1',3,3'-тетраэтил-имидакарбоцианинов было получено уравнение / (7) /:
 $pK_a = 5,83 - 3,23 \sigma_p^{(6,7)}$. Логично было предположить, что введение заместителей одновременно в 5,5'- и 6,6'-положения бензимидазольных остатков должно оказывать аддитивное влияние на основность красителей. В связи с этим в настоящей работе по ранее использованному методу⁶⁾ были определены pK_a ряда тетразамещенных (II^x) табл. I и несимметричных имидакарбоцианинов (III^x) табл. 3 и сопоставлены с теоретическими величинами pK_a , рассчитанными по уравнению Σ : $pK_a = 5,83 - 3,23 / \sigma_p^{(B)} + \sigma_p^{(B')}/$.

Из таблицы I видно, что при наличии в 5,5'- и 6,6'-положениях тетраэтилатов имидакарбоцианинов ряда электроноакцепторных заместителей или в сочетании последних со слабо электронодонорными группами (CH_3- , $\sigma_c^0 = -0,10$) расхождение между рассчитанными и экспериментальными величинами pK_a не превышает $\pm 0,1$ единицы pK_a ($\approx 1-6,10$). У красителей с $FC-$ группами в 6,6'-положениях ΔpK_a достигает $+0,2$ единицы pK_a ($\approx 7-9$). При сочетании же электроноакцепторных $ON-$ или FCO_2S- групп не только с метоксигруппой / $\sigma_c^0 = -0,41$ /, но и с атомом фтора, у которого электронодонорный эффект сопряжения тоже очень велик / $\sigma_c^0 = -0,35$ ²⁰⁾ /, основность имидакарбоцианинов / № II-13 / оказывается заметно меньше значения, рассчитанного по уравнению Σ .

х) Основность "А" некоторых из этих красителей была определена ранее при исследовании их окраски²¹⁾ фотографических свойств⁸⁾.

Таблица I

II



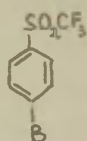
Услов- ные № краси- телей	B	B ₁	G _n ^(B)	G _n ^(B₁)	pKa		Δ pKa
					рассчи- тан.	экспе- рим.	
I	F	F	+0,06	+0,06	5,44	5,45	-0,01
2	Cl	Cl	+0,23	+0,23	4,34	4,32	-0,02
3 ^{x)}	B ₂	B ₂	+0,23	+0,23	4,34	4,26	-0,08
4 ^{x)}	Cl	B ₂	+0,23	+0,23	4,34	4,28	-0,06
5	Cl	SO ₂ CF ₃	+0,23	+0,69	2,87	2,87	-0,00
6	Cl	SO ₂ CF ₃	+0,23	+0,96	1,99	1,88	-0,11
7	F	CF ₃	+0,06	+0,49	3,90	4,05	+0,15
8	Cl	CF ₃	+0,23	+0,49	3,51	3,70	+0,19
9	CF ₃	CF ₃	+0,49	+0,49	2,68	2,84	+0,16
10 ^{x)}	CH ₃	NO ₂	-0,17	+0,78	3,86	3,79	-0,07
11 ^{x)}	OCH ₃	NO ₂	-0,27	+0,78	4,18	3,58	-0,60
					/3,57/ ^{xx)}		
12	OCH ₃	SO ₂ CF ₃	-0,27	+0,96	3,61	3,21	-0,40
					/3,15/ ^{xx)}		
13	F	SO ₂ CF ₃	+0,06	+0,96	2,53	2,13	-0,40
					/2,15/ ^{xx)}		

x) Красители синтезированы Г.П.Шумеляк и Л.Т.Боголюбской (Шосткинский филиал Госниихимфотопроекта), которым выражаем благодарность за предоставление образцов.

xx) Значения pKa рассчитаны по уравнению \mathcal{E}' (см.ниже)

Повидимому пониженная основность этих красителей обусловлена прямым полярным взаимодействием заместителей между собой. Для подтверждения этого предположения были синтезированы соответствующие п-дизамещенные трифторметил-сульфонилбензолы и определены величины их дипольных моментов /см.⁹ x)/. Разности экспериментальных и рассчитанных значений μ , характеризующие прямое полярное сопряжение между F_3SO_2 -группой и атомом F или CH_3O -группой также оказались значительными и, в соответствии с близкими величинами σ_c° -констант последних, мало отличаются друг от друга (табл.2). Аналогичные данные для замещенных нитробензолов обсуждались в литературе ранее^{2в)}.

Таблица 2



В	Значение μ		
	!Эксперим.	!Рассчит.! Δ	
OCH_3	5,58	4,97	+0,61
F	3,49	2,99	+0,50

В связи с этим представлялось целесообразным рассмотреть значения ρ_{Ka} красителей II-III, исходя из того, что вследствие взаимодействия между собой заместителей в 5,5'- и 6,6'-положениях имидакарбодиазидов II, эффект сопряжения / σ_c / не полностью передается полиметиповому хромофору. Если условно принять, что эффект сопряжения распределяется поровну в этих двух направлениях, то вместо уравнения $\xi : \rho_{\text{Ka}} = 5,83 - 3,23 / (\sigma_n^{(B)} + \sigma_n^{(B')}) / = 5,83 - 3,23 / (\sigma_u^{(B)} + \sigma_c^{(B)}) + (\sigma_u^{(B')} + \sigma_c^{(B')}) /$, получим уравнение $\xi' : \rho_{\text{Ka}} = 5,83 - 3,23 / (\sigma_u^{(B)} + \frac{1}{2}\sigma_c^{(B)}) + (\sigma_u^{(B')} + \frac{1}{2}\sigma_c^{(B')}) /$. Рассчитанные таким образом величины ρ_{Ka} красителей II-III, приведенные в таблице 1 в скобках, почти не отличаются от экспериментальных данных - $\Delta \rho_{\text{Ka}}$ не более 0,06 единицы ρ_{Ka} .

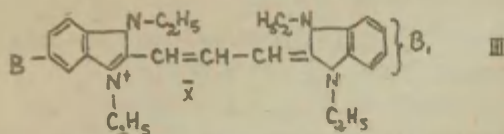
Правомерность такого подхода косвенно подтверждается следующим. Исходя из значения σ_n -констант O_2N - и

х) Определение и расчёт проведены А.Е.Дудким и Е.М.Обуховой, которым выражаем глубокую благодарность.

F_3CQS - групп, т.е. при сопоставлении значений pK_a красителей II и I2, рассчитанных по уравнению ε , следовало ожидать, что ΔpK_a у первого из них будет меньше, чем у второго. Однако в действительности наблюдается обратное явление. При использовании же уравнения ε' , учитывающего половину мезомерного эффекта и, таким образом, и действительное соотношение между мезомерной / Σ_n / и индукционной / Σ_u / составляющими, экспериментальные и рассчитанные величины pK_a , как уже отмечалось, практически совпадают.

Из таблицы 3 видно, что экспериментальные и теоретические значения pK_a несимметричных имидакарбоцианинов III за исключением 5-трифторметилсульфонил-5'-метоксипроизводного / $\text{I}9$ /, близки, что соответствует очень малым величинам девиаций / $1-3 \text{ нм}^4$ / этих красителей, содержащих в гетероциклических ядрах заместители с различным электрическим характером.

Таблица 3



Условн. № красителей	B	B ₁	pK _a		ΔpK_a	девиация в C_2H_5OH (в нм)
			рас- счи- тан,	экс- перим		
I4	SO_2CF_3	$5-CF=CF-CF_3$	3,40	3,24	-0,16	2
I5	"	$5,6-F$	3,95	3,78	-0,17	0,5
I6	"	$5,6-Cl$	3,36	3,39	+0,03	3
I7	"	$5-COOC_2H_5$	3,36	3,40	+0,04	2
I8	$COOC_2H_5$	$5,6-Cl$	4,38	4,55	+0,17	I
I9	SO_2CF_3	OCH_3	4,62	4,24	-0,38	I
20	"	5-бенз- тиазо- лил(2)	2,61	2,34	-0,27	I

х) фенильная группа в I-положении /использовано также уравнение $D^{(1)}$ /.

Эти данные также согласуются с отмеченным ранее¹⁰⁾, не линейным, а симбатным изменением величины $\Delta \rho_{\text{Ка}}$ и девиаций несимметричных карбоцианинов, отличающихся природой гетероостатков.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Е.С.Козловой, определившей значения $\rho_{\text{Ка}}$ ряда красителей.

Литература

1. Д.Л.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в орг. хим., Изд-во Ростов. Унив.-та, 1966г.
а) стр.227, б) стр.202, в) 455
2. Д.Л.Халдна, В.А.Пальм, Сб. "Реакционная способность", г.Тарту, 5, вып.4(18), 965 (1968).
3. И.И.Левкоев, Н.Н.Свешников, И.Н.Горбачева, А.Ф.Вомпе, Труды НИКФИ, 7, 25 (1944)
4. И.И.Левкоев, Н.Н.Свешников, Н.С.Барвынь, Т.В.Краснова, ЖОХ, 30, 291 (1960).
5. Л.М.Ягупольский, В.И.Троицкая, И.И.Левкоев, Э.Б.Лифшиц, П.А.Кфа, Н.С.Барвынь, ЖОХ, 37, 191 (1967).
6. Э.Б.Лифшиц, Н.С.Спасокукоцкий, Л.М.Ягупольский, Е.С.Козлова, Д.Я.Народицкая, И.И.Левкоев, ЖОХ, 38, 2025(1968)
7. Э.Б.Лифшиц, Л.М.Ягупольский, Д.Я.Народицкая, Е.С.Козлова, Сб. "Реакционная способность", г.Тарту, 6, вып. 2(20), 317, (1969).
8. Э.Б.Лифшиц, Л.М.Ягупольский, Д.Я.Народицкая, В.И.Троицкая, Н.С.Барвынь, И.И.Левкоев, ЖНИФИК, 13, 280, (1968).
9. А.Е.Луцкий, Е.М.Обухова, Л.А.Кочергина, Ж. физ.химии, 43, 1324 (1969).
10. Н.С.Спасокукоцкий, Ж.прикл. спектр. II, 1105 (1969).

Investigation of the Dependence of the Properties
of Polymethine Dyes upon the Electronic Nature of
the Substituents in Heterocyclic Rings. III. On the
Additivity of Substituent Effects on the Basicity
of Imidacarbocyanines

EB.Lifshits, L.M.Yagupolsky, D.Ya.Naroditskaya,
I.I.Levkoyev

GOSNIIHIMFOTOPROYECT, Moscow;

Institute of Organic Chemistry, A.S. of the Ukrainian S.S.R., Kiev

Received September 27, 1970

S u m m a r y

It has been shown that the pK_a values for a series of 1,1',3,3'-tetramethyl-5,5',6,6'-tetrasubstituted and for some asymmetric imidacarbocyanines (II and III), as a rule, can be calculated from the equation

$$pK_a = 5.83 - 3.23 (\sigma_p^{(B)} + \sigma_p^{(B_1)}) ,$$

thus demonstrating the additivity of the substituent effects on the basicity of those dyes.

The lower basicities of some imidacarbocyanines as compared with the theoretical ones can be explained by the direct polar resonance of the electron-withdrawing groups, such as O_2N- and F_3CO_2S- , with the F atom or CH_3O- groups, whose electron-donating resonance effect is high enough (σ_p° being -0.35 and -0.41) to suppress considerably the mesomeric interaction between the substituents and chromophore. Such an interaction could be proved by comparing the experimental and calculated values of the dipole moments of the respective p-disubstituted benzenes, and by calculating the pK_a values of imidacarbocyanines II, assuming that the mesomeric effect of the substituent is transferred to the polymethine chromophore partially only (cf the pK_a values of dyes No's 11 and 13 in Table 1, and Eqs. (E), (E') in the Russian text).

СТЕРХОХИМИЯ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ. XXVII.
СТЕРИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ПЕРЕДАЧИ ИНДУКЦИОННОГО
ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ШЕСТИЧЛЕННОЙ ГЕТЕ-
РОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ.

Г.С.Литвиненко, В.И.Артюхин, А.А.Андрусенко,
Д.В.Соколов, В.В.Соснова, М.Н.Акимова

Институт химических наук АН КазССР, Алма-Ата, 2,
Красина, 106.

Поступило 29 сентября 1970 г.

Определена основность стереоизомеров 2-метил-4-Х-
-декагидрохинолина ($X=H, OH, OSOCH_3, Cl, ONO_2$) с жестким
(транс) сочленением циклов.

Основность каждой стереоизомерной серии хорошо
коррелирует с индукционными константами полярных за-
местителей в положении 4, причем проводимость цикла, не-
зависимо от пространственной направленности заместителей
(акс.-экв.), оказывается в пределах точности эксперимента
одинаковой.

Изомеры с аксиальными заместителями в положении 2
и 4 имеют большую основность, чем изомеры с экваториаль-
ными заместителями. Разница основности между рядами
с аксиальными и экваториальными заместителями в положе-
нии 4 постоянна и не зависит от величины индукционных
констант.

Ни эффект поля, ни классический индукционный эф-
фект по σ -связям не могут объяснить одинаковую прово-
димость влияния аксиальных и экваториальных заместите-
лей и постоянной разницы между основностями аксиальных

и экваториальных изомеров.

В связи с этим следует предположить:

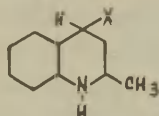
- а) зависимость передачи индукционного эффекта по σ -связям от их пространственной направленности или
- б) существование дополнительного механизма передачи влияния, связанного с жестким антикопланарным расположением связей цикла и заместителя, проявляющегося в случае пространственно ориентированных жестких промежуточных цепей и исчезающего при их свободном вращении.

Развитие представлений об эффекте поля, как о возможном механизме передачи влияния заместителя на реакционный центр, тесно связано с исследованием реакционной способности шестичленных насыщенных циклических соединений, в частности производных бицикло-(2.2.2.)-октан-1-карбоновой кислоты /1/ и 4-транс-замещенных циклогексанкарбоновой кислоты /2/. Особенностью этих систем является неменяющееся пространственное расположение реакционного центра и заместителей. Исследование стереоизомерных систем, особенно конформационно жестких, с различным пространственным положением заместителей относительно реакционного центра носят единичный характер.

Нами на конформационно жестких производных декагидрохинолина /3/, а также рядом авторов на конформационно более подвижных производных пиперидина /4,5/, было показано, что пространственная ориентация заместителей оказывает существенное влияние на константы основности. Причина различия основности этих аминов не могла быть понята с точки зрения классических представлений о передаче индукционного влияния путем последовательной поляризации σ -связей. Электростатическая же модель качественно правильно предсказывала зависимость основности замещенных декагидрохинолина и пиперидина от пространственной направленности заместителей /3/. Исходя из предпосылки, что передача индукционного эффекта осущест-

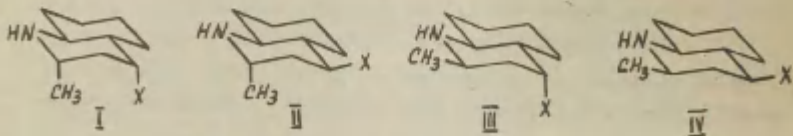
влияется как по σ -связям, так и через пространство /4/, Унковским с сотрудниками была сделана попытка определить для производных пиперидина соотношение между этими возможными механизмами передачи индукционного влияния. Однако количественная оценка электростатического взаимодействия между заместителем и реакционным центром по уравнению Кирквуда-Вестгеймера вследствие неопределенности эффективной диэлектрической постоянной полости молекулы, а также вследствие возможной конформационной неоднородности исследуемых соединений, не являлась надежной. В одном из последующих сообщений указанные авторы, предлагая иной коэффициент проводимости для аминов /6/, пришли к отрицанию своих прежних расчетов /7/ и к отрицанию эффекта поля, аналогично тому, как это было сделано несколько ранее Пальмом /8/.

Продолжая исследования влияния полярности и пространственной ориентации заместителей на реакционную способность, мы изучили основность 4-замещенных 2-метил-транс-декагидрохинолина, для которых вследствие жесткого (транс) сочленения



циклогексанового и пиперидинового колец и удаленности полярных заместителей невозможно ни стерическое экранирование реакционного центра заместителями, ни сближение их с образованием между ними внутримолекулярной водородной связи (последнее, в частности, послужило основанием для объяснения различной основности тропина и Ψ -тропина /9,10/.

Конфигурации исследованных стереоизомерных рядов представляют полный набор вариантов, возможных для данной транс-структуры.



Измерения pK_a проведены в воде при 25°C потенциометрическим титрованием 0,01н. растворов гидрохлоридов аминов 0,1н. раствором едкого кали в атмосфере аргона, как описано ранее /II/. Воспроизводимость измерений $\pm 0,04$ ед. pK_a .

При рассмотрении графика I и таблицы I можно отметить следующие экспериментальные факты.

1. Основность производных декагидрохинолина с одинаковой направленностью заместителей хорошо коррелирует с индукционными константами заместителей. Корреляция осуществляется одинаково хорошо как в случае экваториальной (изомеры II и IV), так и в случае аксиальной (изомеры I и III) направленности заместителей в положении 4*).

2. Реакционные константы ρ^* для всех исследованных изомерных рядов в пределах точности эксперимента одинаковы и равны $0,40 \pm 0,02$.

3. Разность значений pK_a^X для изомеров, отличающихся только пространственной направленностью полярного заместителя в положении 4 ($\Delta pK_a^{X_{\text{акс}} - X_{\text{экв}}}$) не зависит от природы заместителя и равна $0,48 \pm 0,06$ ед. pK_a . Также постоянна, правда с большим разбросом, и разность pK_a изомеров с аксиальной и экваториальной метильной группой в положении 2 при одинаковой ориентации заместителя в положении 4 ($\Delta pK_a^{CH_3_{\text{акс}} - CH_3_{\text{экв}}} = 0,18 \pm 0,09$). Почти те же значения ΔpK_a были найдены ранее для аксиальных и экваториальных изомеров 1-алкил-2-метил-4-окси декагидрохинолина - соответственно 0,44 и 0,23 ед. pK_a /II/.

Полученные экспериментальные данные могли бы послужить материалом для проверки метода расчета реакционной способности на основе электростатической модели по уравнению Кирквуда-Вестгеймера

*) Описанные в литературе неудачные попытки корреляции основности производных пиперидина с предполагаемой аксиальной направленностью изменяемого полярного заместителя в положении 4 /4/ были обусловлены, возможно, конформационной неоднородностью исследованных соединений.

$$\rho \frac{K_x}{K_0} = \frac{N \cdot e \cdot \mu \cdot \cos \theta}{2.3 \cdot RT \cdot D_E \cdot 2^2}$$

где N - число Авагадро, e - заряд электрона, μ - дипольный момент связи C-X, R - газовая постоянная, T - абс.температура, ϵ_E - диэлектрическая постоянная полости молекулы, z - расстояние от реакционного центра до середины диполя и θ - угол между диполем и прямой, соединяющей середину диполя с реакционным центром.

Таблица I

Значения pK_a изомерных 4-замещенных 2-метил-транс-дека-
гидрохинолина в воде при 25°C

Индекс : структур- ной фор- мулы :	Заместители :	:Поло- жение замес- тителя :	:Поло- жение CH ₃ - группы :	:Т. пл. : гидро- хлори- да, °С :	: рK _a :	: б* :
I	H, H	—	акс.	285	10,91	0
Ш	H, H	—	экв.	294	10,73	0
I	H, OH	акс.	акс.	197	10,34	+1,55
П	H, OH	экв.	акс.	271	9,88	"
Ш	H, OH	акс.	экв.	248	10,07	"
IУ	H, OH	экв.	экв.	312	9,64	"
I	H, OCOCH ₃	акс.	акс.	252	9,90	+2,45
П	H, OCOCH ₃	экв.	акс.	277	9,36	"
Ш	H, OCOCH ₃	акс.	экв.	255	9,68	"
IУ	H, OCOCH ₃	экв.	экв.	296	9,22	"
I	H, Cl	акс.	акс.	198	9,67	+2,90
П	H, Cl	экв.	акс.	226	9,19	"
Ш	H, Cl	акс.	экв.	231	9,58	"
IУ	H, Cl	экв.	экв.	247	9,08	"
I	H, ONO ₂	акс.	акс.	174	9,36	+3,85
П	H, ONO ₂	экв.	акс.	182	8,88	"
Ш	H, ONO ₂	акс.	экв.	187	9,24	"
IУ	H, ONO ₂	экв.	экв.	197	8,75	"

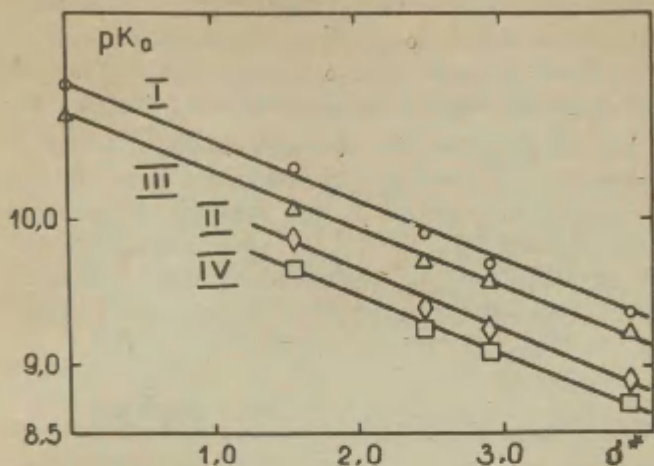


Рис. I. Зависимость основности стереоизомеров 2-метил-4-Х-декагидрохинолина от σ^* (вода, 25°C)

Таблица 2

Корреляция основности стереоизомерных рядов 2-метил-4-Х-транс-декагидрохинолина с индукционными константами σ^* (вода, 25°C)

Серия	ρ^*	z	s	pK_a^o	$Z_{\text{цикл}}^* = \frac{\rho_{\text{X-цикл-у}}^*}{\rho_{\text{K-у}}^*}$
I, X-акс.	$-0,41 \pm 0,01$	0,998	0,05	10,92	$0,128 \pm 0,002$
II, X-экв.	$-0,43 \pm 0,02$	0,998	0,04	10,49	$0,133 \pm 0,006$
III, X-акс.	$-0,39 \pm 0,02$	0,992	0,08	10,69	$0,121 \pm 0,007$
IV, X-экв.	$-0,38 \pm 0,01$	0,999	0,02	10,22	$0,118 \pm 0,003$

Это уравнение выражает зависимость реакционной способности от электроотрицательности заместителей, расстояния их от реакционного центра и ориентации в пространстве. Однако, вследствие неопределенности значения диэлектрической постоянной полости молекулы, а также других недостатков, расчет значений $\lg \frac{K_x}{K_o}$ по этому методу не является надежным. Используем его для оценки разности основностей аксиальных и экваториальных изомеров, что позволит исключить при расчетах диэлектрическую проницаемость. Примем при этом для каждого стериического ряда значения D_E , θ и z приближенно постоянными /12/. Тогда для изомеров, отличающихся только ориентацией полярных заместителей в положении 4, должно иметь место уравнение

$$\lg \left(\frac{K_x}{K_o} \right)_{\text{эkv}} - \lg \left(\frac{K_x}{K_o} \right)_{\text{акс}} = \mu \left[\frac{N \cdot e}{23 \cdot RT \cdot D_E} \left(\frac{\cos \theta_{\text{эkv}}}{r^2_{\text{эkv}}} - \frac{\cos \theta_{\text{акс}}}{r^2_{\text{акс}}} \right) \right]$$

Обозначив выражение в квадратных скобках через C , для основности аминов можно записать

$$pK_a^{\text{хакс}} - pK_a^{\text{хэkv}} = \Delta pK_a^{\text{хакс} - \text{хэkv}} = \mu C + (pK_a^{\text{оакс}} - pK_a^{\text{оэkv}})$$

Так как разность $(pK_a^{\text{оакс}} - pK_a^{\text{оэkv}})$ постоянна (в принципе за нулевой может быть выбран любой заместитель) и C в первом приближении также постоянно, то отсюда следует, что $\Delta pK_a^{\text{хакс} - \text{хэkv}}$ должна возрастать по мере увеличения полярности связи C_4-X . Так как константы b^* симбатны с дипольными моментами связей /13/, разность pK_a между аксиальными и экваториальными замещенными должна увеличиваться с увеличением b^* заместителей в положении 4. Но, как это видно из графика I и таблицы I, $\Delta pK_a^{\text{хакс} - \text{хэkv}}$ в пределах точности эксперимента остается постоянной независимо от величины b^* .

Таким образом, хотя ранее с помощью эффекта поля и удавалось качественно объяснить большую основность 4-аксиально-замещенных производных декагидрохинолина по сравнению с эква-

ториальнозамещенных /3/, попытка использования формулы Кирквуда-Вестгеймера для количественной оценки влияния ряда заместителей в зависимости от величины их электроотрицательности приводит к результатам, качественно отличающимся от экспериментальных.

Проводимость индукционного влияния через цикл может быть рассчитана по формуле:

$$Z_{\text{цикл.}} = 2 (Z_{\text{CH}_2})^3 \quad /14/,$$

предполагающей последовательную передачу индукционного эффекта по σ -связям. Если принять, как более надежное, значение $Z_{\text{CH}_2} = 0,388$ /15/, то получим $Z_{\text{цикл.}} = 0,117$.

С другой стороны, проводимость цикла может быть определена экспериментально как отношение $\frac{\rho_{\text{х-цикл-у}}^*}{\rho_{\text{х-у}}^*} = Z_{\text{цикл.}}^*$.

Имея в виду, что для вторичных аминов в воде $\rho^* = 3,23$ /16/, можно определить проводимости для каждого изомерного ряда. Найденные значения приведены в таблице 2, из которой видно, что экспериментальные значения весьма близки к рассчитанным. Это как будто-бы свидетельствует в пользу передачи индукционного влияния по σ -связям. Однако, поскольку считается, что передача индукционного влияния по σ -связям идет от атома к атому независимо от пространственной направленности σ -связей, причина меньшей основности экваториальных изомеров по сравнению с аксиальными при таком механизме передачи становится непонятной.

Таким образом, мы приходим к парадоксу. С одной стороны, как эффект поля, так и индукционный эффект по σ -связям объясняют уменьшение pK_a с увеличением электроотрицательности заместителей; кроме того, эффект поля объясняет также и большую основность аксиальных эпимеров по сравнению с экваториальными; с другой стороны, передача через пространство (эффект поля) согласно уравнению Кирквуда-Вестгеймера должна была бы приводить с ростом электроотрицательности заместителей к увеличению разности в pK_a между аксиальными и экваториальными изомерами, чего как показывает эксперимент

не происходит, а последовательная передача индукционного эффекта по σ -связям от атома к атому должна приводить к одинаковой проводимости влияния в случае аксиальных и экваториальных изомеров и одинаковой основности. Эксперимент же показывает, что проводимость действительно одинакова, но аксиальный изомер всегда имеет большую основность, чем экваториальный, причем на одну и ту же величину.

Можно было бы предположить, что различие основности изомеров обусловлено различной сольватацией аксиальных и экваториальных заместителей вследствие их различной пространственной затрудненности. Хотя различия в сольватации не исключаются, они, по-видимому, не являются в данном случае существенными по следующим причинам: при исследовании способности гидроксила изомеров 2-метил-4-окси декагидрохинолина к образованию водородных связей с дибутиловым эфиром было показано отсутствие прямой корреляции между предэкспоненциальным множителем уравнения Аррениуса и углом доступности гидроксила, зависящим от пространственной ориентации последнего /17/: корреляция между основностью и индукционными константами сохраняется как в воде, так и в метаноле и нитробензоле /4/; корреляция основности производных декагидрохинолина в воде с индукционными константами заместителей осуществляется для самых различных по характеру сольватации заместителей - Н, ОН, Cl, ONO_2 , OSOCH_3 .

Одно из возможных объяснений экспериментальных фактов можно было бы построить на неэквивалентности влияния замещающих атомов водорода, аналогично тому, как это было сделано в предыдущей статье для α -водородов декагидрохинолиновой системы /II/. Поскольку точка с водородным заместителем попадает на прямую аксиальных заместителей, то можно предположить, что аксиальный атом водорода обладает только таким же индукционным действием, как и полярные заместители, причем σ^* его равна нулю. В случае экваториальных заместителей корреляционная прямая проходит параллельно, но ниже. Это могло бы быть объяснено тем, что действие заменяемого ими экваториального водорода в положении 4 не было равно нулю. Экваториаль-

ный водород обладал по сравнению с аксиальным большей донорной способностью, ослабляя акцепторное действие аксиальных заместителей, и таким образом для всех производных декагидрохинолина, имеющих аксиальные заместители, а также для незамещенных соединений, основность оказывалась повышенной на одну и ту же величину 0,48 ед. pK_a , что соответствовало бы разнице действия экваториального и аксиального водородов.

Такое объяснение, однако вызывает ряд проблем. Ранее мы указали на особые свойства аксиального водорода в α -положении декагидрохинолинового цикла. Отличие его от экваториального связывалось с различным положением относительно аксиально направленной свободной пары электронов азота и проявлялось в целом ряде свойств: больший сдвиг в спектре протонного резонанса /18/, болъмановское (низкочастотное) поглощение C-H связей в ИК-спектрах /19/, предпочтительность отрыва в масс-спектрах /20/. Для аксиального и экваториального водорода в γ -положении декагидрохинолина различие значительно меньше - примерно такое же как в циклогексане, и поэтому едва ли оно может быть причиной различной основности аксиальных и экваториальных эпимеров.

Гипотеза относительно неэквивалентности водородов в положении 4 может быть проверена, если сравнить вторичные спирты с третичными. Оказывается, что основность изомерных спиртов практически не изменяется, если заменить атом водорода при C_4 на этил /21/. Отсюда вытекает, что если считать водороды при C_4 неравноценными, то следует признать неравноценность и алкилов в этом положении. С одной стороны, это согласуется с предположением о различном механизме передачи индукционного влияния для алкилов и водорода в отличие от полярных заместителей /15/, с другой стороны, кажется странным и непоследовательным считать действие аксиальных и экваториальных водородов и алкилов в положении 4 различным, а действие всех других, в частности, полярных заместителей, одинаковым, тем более, что мы имеем множество проявлений различия свойств аксиальных и экваториальных как неполярных, так и полярных заместителей. Это и многочисленные химические (например, легкость

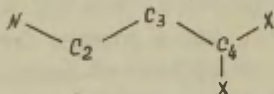
элиминирования аксиальных заместителей) и физические данные (например, меньшие частоты валентных колебаний аксиальных заместителей по сравнению с экваториальными). Целый ряд отличий аксиальных и экваториальных заместителей можно отметить и для 4-замещенных декагидрохинолина, в частности в способности аксиальных и экваториальных спиртов к образованию водородных связей /17/, в частотах C-O и O-H для аксиальных и экваториальных эпимеров /22/, в фрагментации спиртов и бензойных эфиров при электронном ударе /23, 24/, в дегидрохлорировании 4-хлорпроизводных.

В связи с этим возникает более общее предположение относительно различия действия аксиальных и экваториальных заместителей на основность азота, независимое от характера заместителей. Постоянство различия в основности между аксиальными и экваториальными изомерами независимо от величины индукционных констант заместителей является очень важным фактом, который заставляет искать причину не в том, что меняется, а в том, что не меняется — что сохраняется независимо от заместителя. Таким постоянным, неменяющимся фактором для циклических соединений является различие свойств аксиальных и экваториальных валентностей. Само по себе различие свойств аксиальных и экваториальных связей не является новым, оно многократно отмечалось в химических реакциях (и часто приписывалось различию в пространственных затруднениях) и не менее многократно в целом ряде физических свойств — плотности, рефракции, ИКС, ПМР и других. Проявление этих различий на производных декагидрохинолина только что отмечено выше.

Мы полагаем, что различие основности аксиальных и экваториальных изомеров связано с различием электроно-донорных свойств цикла по аксиальным и экваториальным связям. Это различие характерно для самой циклической системы и поэтому в реакционной серии остается постоянным, независимо от заместителей. Одинаковую проводимость для аксиальных и экваториальных стереоизомерных рядов и большую, причем всегда на одинаковую величину, основность аксиальных изомеров по

сравнению с экваториальными мы представляем следующим образом. Влияние заместителей можно рассматривать как идущее по этапам: для аксиального изомера $X_{\text{акс}}-C_4\text{-цикл-}N$, для экваториального $X_{\text{экв}}-C_4\text{-цикл-}N$. Поскольку большая часть пути ($C_4\text{-цикл-}N$) в обоих случаях одна и та же (различие состоит только в проведении эффекта по одной связи C_4-X), то практически одинакова и поляризуемость цепи, а следовательно, и проводимость. Что касается поляризации, т.е. смещения электронов под действием полярных групп, то она различна; по-видимому, экваториальный электроотрицательный заместитель вызывает большую поляризацию цикла и реакционного центра, чем аксиальный, а следовательно (поскольку поляризация электроотрицательными заместителями приводит к оттягиванию электронов от азота), и большее уменьшение основности. Такое представление находит подтверждение в больших величинах дипольных моментов экваториальных галоидзамещенных производных циклогексана и стероидов. Например, 1-бром-4-трет-бутил-циклогексан и 3-хлор-5 α -холестан при экваториальном галоиде имеют дипольные моменты 2,25 и 2,31 D , а при аксиальном — соответственно 2,15 и 2,06 D /25/. Аналогично ведут себя оксипроизводные циклогексана /26/, хотя в этом случае картина могла бы осложняться свободным вращением гидроксила.

Различие поляризации цикла аксиальными и экваториальными заместителями вытекает также из модели расчета дипольных моментов с учетом поляризации (индуцируемых моментов), наводимой при воздействии постоянного диполя, математический аппарат которого разработан Франком /27/. Так во фраг-



менте аксиальная и экваториальная связи C_4-X расположены симметрично относительно связи C_3-C_4 и связи $N-C_2$, но совершенно различно относительно связи C_2-C_3 . Согласно формуле Франка при расчете дипольных моментов на связях $N-O_2$, C_2-C_3 , C_3-C_4 , индуцируемых полярной связью C_4-X , должен

быть учтен угол между направлением связей и направлением диполя. Из рисунка видно, что для связи C_2-C_3 и экваториально направленного диполя C_4-X этот угол равен нулю, и индуцируемый дипольный момент будет больше, чем в случае действия аксиального диполя C_4-X , где угол между связями равен $\sim 70^\circ$.

Различие поляризации связей цикла аксиальными и экваториальными заместителями должно вытекать также из анизотропии поляризуемости связей, что должно проявляться в транс- и цис- четырехатомных фрагментах. В четырехатомном фрагменте индукционное взаимодействие между первым и четвертым атомами в случае трансoidной конформации должно быть более сильным, чем в случае гош- или заслоненной конформации.

Для циклических соединений в случае экваториальных заместителей более сильное взаимодействие должно идти по циклу, в случае аксиальных заместителей — взаимодействие с аксиальными связями соседнего атома. Последним, в частности, могут быть объяснены большие константы спин-спинового взаимодействия дмаксиальных водородов при соседних атомах углерода по сравнению с аксиально-экваториальным их расположением, большая легкость элиминирования аксиальных заместителей при наличии вицинального аксиального водорода, а также некоторые другие свойства, и в том числе различное влияние на основность производных декагидрохинолина аксиального и экваториального α -водорода /II/. Такое сильное индукционное взаимодействие 1,3 параллельных простых связей аналогично $\sigma-\sigma$ -сопряжению, обсуждавшемуся А.Н.Несмеяновым /28/ и Максимовым /29/. Следует отметить, что как формула Франка, основанная на электростатике, так и формула Смита, основанная на передаче индукционного эффекта по связям, дают одинаковый результат для алифатических соединений; однако первая, в отличие от второй, оказывается более пригодной для случая пространственно изомерных молекул и, по-видимому, в какой-то мере может отражать зависимость передачи индукционного эффекта от пространственного строения.

На основании полученных экспериментальных данных и их обсуждения мы приходим к заключению, что эффективность индукционного влияния, в отличие от классических представлений, зависит от геометрии промежуточной цепи. Это влияние обнаруживается в случае пространственно ориентированных, жестких цепей и исчезает при свободном вращении.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J.D.Roberts, W.T.Moreland, J.Am.Chem.Soc., 2167, 75 (1953)
2. S.Siegel, J.M.Комару, J.Am.Chem.Soc., 2547, 82 (1960)
3. Д.В.Соколов, Г.С.Литвиненко, В.И.Артихин, А.А.Андрусенко. Изв.АН КазССР, сер.хим., 1965, № 4, 73.
4. Т.Д.Соколова, С.В.Богатков, Ю.Ф.Малина, Б.В.Унковский, Е.М.Черкасова, Реакц.способн.орг.соед., 4, 68, 445 (1967); 5, 160 (1968).
5. Э.А.Мистрюков, Н.И.Аронова. Изв.АН СССР, сер.хим., 1967, 383.
6. С.В.Богатков, Е.Я.Борисова, Г.Р.Калинина, Т.Д.Соколова, Реакц.способн.орг.соед., 5, 793 (1968).
7. Т.Д.Соколова, С.В.Богатков, Ю.Ф.Малина, Б.В.Унковский, Е.М.Черкасова, Реакц.способн.орг.соед., 6, 610 (1969).
8. В.А.Пальм. Реакц.способн.орг.соед., 5, 583 (1968).
9. P.F.Smith, W.H.Hartung, J.Am.Chem.Soc., 75, 3859 (1953)
10. T.A.Geismann, B.D.Wilson, R.B.Medz, J.Am.Chem.Soc., 76, 4182 (1954)
11. Г.С.Литвиненко, В.И.Артихин, А.А.Андрусенко, Д.В.Соколов, К.И.Хлуднева, Реакц.способн.орг.соед., 5, 263 (1968).
12. H.D.Holtz, L.M.Stock, J.Am.Chem.Soc., 86, 5188 (1964)
13. Р.У.Тафт, мл., в кн. Пространственные эффекты в орг.химии. Изд-во ИЛ, Москва, 1960, стр.615.

14. В.А.Пальм, А.В.Туулметс, Реакц.способн.орг.соед., 1, 44 (1964).
15. В.А.Пальм, Основы количественной теории органич.реакций Лен-д, 1967.
16. Н.К.Hall, Jr., J.Am.Chem.Soc., 79, 5441 (1957)
17. О.В.Агашкин, С.С.Часникова, Г.С.Литвиненко, Д.В.Соколов, Изв.АН КазССР, сер.хим., 1967, № 4, 59.
18. J.V.Lambert, R.G.Keske, J.Am.Chem.Soc., 88, 620 (1966)
19. С.С.Часникова, В.И.Артюхин, О.В.Агашкин, Г.С.Литвиненко, Д.В.Соколов. Изв.АН КазССР, сер.хим., 1968, № 3, 52.
20. А.Е.Ляц, О.В.Агашкин, В.И.Артюхин, Г.С.Литвиненко, Д.В.Соколов. Изв.АН КазССР, сер.хим., 1968, № 2, 48.
21. К.Д.Пралиев, А.А.Андрусенко, Т.Т.Омаров, Д.В.Соколов, Л.И.Ухова, А.А.Ахрем. Изв.АН КазССР, сер.хим., 1967, № 6, 49.
22. О.В.Агашкин, Г.С.Литвиненко, Д.В.Соколов, С.С.Часникова. Журн.общ.химии, 31, 862 (1961).
23. А.Е.Ляц, О.В.Агашкин, Д.В.Соколов, В.И.Артюхин, Г.С.Литвиненко. Изв.АН КазССР, сер.хим., 1969, № 1, 39.
24. А.Е.Ляц, О.В.Агашкин, Д.В.Соколов, К.И.Хлуднева, Т.Т.Омаров, Г.С.Литвиненко. Изв.АН КазССР, сер.хим., 1969, № 2, 34.
25. H.J.Geise, A.Tieleman, E.Havinga, Tetrahedron, 22, 183 (1966)
26. H.R.Nace, R.H.Nealey, J.Am.Chem.Soc., 88, 65 (1966)
27. F.Frank, Proc.Roy.Soc., A152, 171 (1936)
28. А.Н.Несмеянов, Уч.записки МГУ, в.132, 5 (1950).
29. В.И.Максимов. Журн.общ.химии, 36, 1512 (1966).

Stereochemistry of N-Heterocycles. XXVII.
Steric Aspect of Inductive Effect Transfer in 6-Membered Heterocycles

G.S.Litvinenko, V.I.Artyukhin, A.A.Andrus-
senko, D.V.Sokolov, V.V.Sosnova, M.N.Akimova

Institute of Chemistry, A.S. of the Kazakh
S.S.R., Alma-Ata

Received September 9, 1970

S u m m a r y

The dependence of the basicity of the stereoisomers of 4-X-methyl-trans-decahydroquinolines I - IV ($X = H, OH, OCOCH_3, Cl, ONO_2$) on the polarity and spatial orientation of the substituent X in position 4 and the substituent CH_3 in position 2 has been investigated.

The pK_a values at 25°C have been determined making use of the potentiometric titration method (0.01 n hydrochlorides, 0.1 n KOH, argon atmosphere, reproducibility ± 0.04 pK_a u.).

The experimental data are listed in Table 1 (see the Russian text) and illustrated with Fig. 1. A linear correlation of pK_a vs σ^* for all the isomeric series studied have been found. The correlation parameters are given in Table 2.

The data obtained cannot be explained by the over-all accepted conception of the inductive effect transfer to the reaction centre. The classical idea of the inductive effect transfer through σ bonds is based on the assumption of equal conductivities for axial and equatorial substituents (which is in agreement with experiment) and on that of equal basicities (which is in conflict with the experiment), considering that the transfer through π bonds does not depend on their orientation. The field effect takes for granted the different basicities for axial and equatorial isomers (which is in agreement with the experiment), and according to the Kirkwood-Westheimer equation, the different conductivities (which is in conflict with the experiment).

The discussion on the data obtained has lead the authors

to the conclusion that the inductive effect is transferred through the σ bonds, but the numerical value of this effect depends on the spatial orientation of the substituent and on the geometry of the intermediate conductive chain. .

The influence of the factors mentioned above appears in case spatial oriented chains. It disappears when their free rotation is not restricted. For such a phenomenon a fragment of 4 atoms (or of 3 orbitals) is considered. The highest value of the inductive effect has been found at its trans-oriented configuration. From the same viewpoint the electron-withdrawing and -donating properties of the cyclic compounds involved in the direction of axial and equatorial bonds have been discussed.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
С α -ХИМОТРИПСИНОМ. У. ВЛИЯНИЕ ИЗО-РАЗВЕТВЛЕНИЯ
В ФОСФОРИЛИРУЮЩЕЙ ЧАСТИ КВАЗИСУБСТРАТОВ
НА ИХ АНТИХИМОТРИПСИНОВУЮ АКТИВНОСТЬ

Я.П.Парис, А.А.Аавиксаар, А.А.Абдувахабов, П.Ф.Сикк

Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР

Ташкентский государственный университет, химический
факультет, г. Ташкент, Узбекская ССР

Поступило 9 октября 1970 г.

Определялись бимолекулярные константы скорости фос-
форилирования α -химотрипсина под действием О-изо-алкил-
-S-н-бутилметилтиофосфонатов, $[(CH_3)_2CH(CH_2)_mO](CH_3)P(O)$
 $S(n-C_4H_9)$, $m=0-5$. Температура $25,0^\circ C$, $0,04 M$ Na-веронал-
-HCl буфер, $pH=7,65$.

Константы скорости ингибирования исследованных фос-
форорганических соединений сопоставлены с соответствую-
щими данными для их структурных аналогов с нормальны-
ми радикалами в фосфорильной части. Показано, что разветв-
ление радикала в этой части существенно не влияет на ан-
тихимотрипсиновую активность фосфорорганических ингиби-
торов во всем использованном интервале m .

При изучении действия О-изо-алкил-S-н-бутилметилтиофос-
фонатов на холинэстеразы (ХЭ) было показано, что введение изо-
-разветвления в фосфорильную часть фосфорорганических инги-
биторов (ФОИ) весьма разнообразно влияет на их антифермент-
ную активность, в зависимости от длины радикала. Полученные
результаты позволили авторам^I высказать ряд дополнительных
предположений о связывающих свойствах гидрофобных областей

в районе эстеразного участка активных центров ХЭ и об отличиях между этими участками для бутирилхолинэстеразы (БухЭ) и ацетилхолинэстеразы (АХЭ).

В предыдущих работах этой серии ^{2,3} было показано, что и в случае химотрипсина (ХТ), подобно ХЭ, нормальный алкоксильный радикал в фосфорильной части О-н-алкил-S-н-бутилметилтиофосфонатов и О-н-алкил-S-(β -этилмеркаптоэтил)метилтиофосфонатов взаимодействует с гидрофобным участком на активной поверхности фермента.

В связи с этим представляет интерес исследовать, как влияет разветвление в радикале фосфорильной части на антихимотрипсиновую активность ФОИ, и сопоставить эти данные с аналогичными антихолинэстеразными активностями.

С этой целью в настоящей работе определялись бимолекулярные константы скорости ингибирования активности ХТ под действием ряда О-изо-алкил-S-н-бутилметилтиофосфонатов.

Э к с п е р и м е н т а л ь н а я ч а с т ь

Использованные в настоящей работе ФОИ были синтезированы А.А. Абдувахатовым и описаны в работах ^{4,5}.

Использовали ХТ фирмы "Спофа", СССР (два раза перекр.) и Завода медицинских препаратов Ленинградского мясокомбината им. С.М. Кирова. Результаты, полученные при применении обоих препаратов ХТ, совпадали в пределах экспериментальных погрешностей.

Остальные реактивы и методика кинетических измерений описаны в первом сообщении этой серии ². Для регистрации изменения оптической плотности реакционной смеси использовалась установка, сконструированная в лаборатории химической кинетики и катализа ТГУ на основании спектрофотометра СФ-4А и ФЭУ типа MI2QS ³.

Р е з у л ь т а т ы и и х о б с у ж д е н и е

Полученные результаты приведены в таблице. Видно, что антихимотрипсиновая активность ФОИ с изо-алкильными радикалами возрастает по мере увеличения длины радикала до изо-геп-

тельного производного. Дальнейшее увеличение длины радикала приводит к уменьшению антихимотрипсиновой активности.

Представляет интерес сопоставить эти данные с антихимотрипсиновыми активностями аналогичных ФОИ, которые имеют в фосфорильной части нормальный алкоксильный радикал. При этом возникает вопрос, как подсчитать число атомов углерода в разветвленном радикале при его сопоставлении с соответствующей нормальной цепью.

Для этой в настоящей работе использовалась длина основной цепи в разветвленном радикале. Таким образом, для 0-изо-алкил-S-н-бутилметилтиофосфонатов, $[(CH_3)_2CH(CH_2)_mO](CH_3)P(O)S(n-C_4H_9)$, $n=m+2$. В принципе, такой же способ был использован в случае ХЗ в работе¹, в которой сопоставление проводили через m , представляя ряд ФОИ с нормальными радикалами как $[C_2H_5(CH_2)_mO](CH_3)P(O)S(n-C_4H_9)$, и тем самым приравнивая $(CH_3)_2CH-$ к C_2H_5- .

Таблица

Антихимотрипсиновая активность 0-алкил-S-н-бутилметилтиофосфонатов, $(RO)(CH_3)P(O)SC_4H_9-n$. Буферный раствор, 0,04 М Na-веронал-HCl, pH=7,65±0,02, температура 25,0°C, конц. ацетонитрила 0-0,5 об.%. (Бимолекулярные константы скорости с указанием среднеквадратичного отклонения)

R	$k_1 [M^{-1}сек^{-1}]$
$(CH_3)_2CH$	$(2,70 \pm 0,38) \cdot 10^{-3}$
$(CH_3)_2CHCH_2$	$(4,68 \pm 0,34) \cdot 10^{-2}$
$(CH_3)_2CH(CH_2)_2$	$(2,85 \pm 0,06) \cdot 10^{-1}$
$(CH_3)_2CH(CH_2)_3$	$(5,10 \pm 0,29) \cdot 10^{-1}$
$(CH_3)_2CH(CH_2)_4$	$2,47 \pm 0,06$
$(CH_3)_2CH(CH_2)_5$	$1,16 \pm 0,07$
$CH_3CH_2CH(CH_3)$	$(3,48 \pm 0,50) \cdot 10^{-2}$

Зависимость $lg k_1$ от n для ФОИ с изо-разветвлением, а так же для их структурных аналогов с нормальными радикалами в фосфорильной части (из работы²), показана на рис.1.

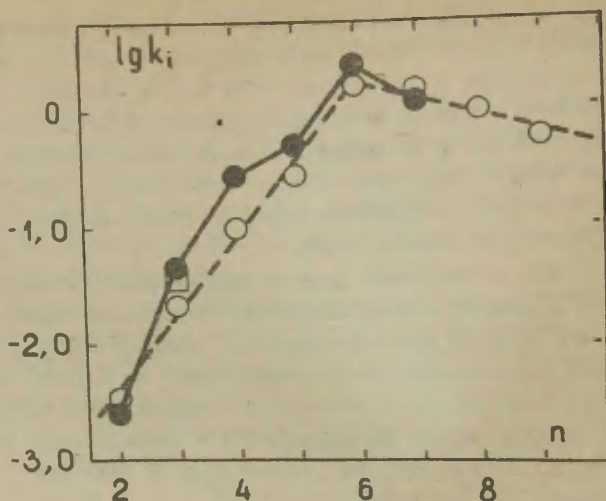


Рис. I. Зависимость логарифма константы скорости ингибирования ХТ под действием 0-изо-алкил-S-n-бутилметилтиофосфонатов (●) и 0-n-алкил-S-n-бутилметилтиофосфонатов (○) от длины алкильного радикала, n (значение n для разветвленного радикала см. в тексте). Через □ обозначена точка для втор-бутильного производного, $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}](\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{S}(\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9)$.

Из рисунка видно, что замена одного водорода на метильную группу в алкоксильном радикале фосфорильной части существенно не изменяет антихимотрипсиновую активность изо-соединений, по сравнению с их нормальными (незамещенными) аналогами.

Надо отметить, что при таком сопоставлении максимальными антихимотрипсиновыми активностями в обоих рядах ФОИ обладают соединения с $n = 6$. При этом $\lg k_i$ для ФОИ с $n = 2, 5, 6$ почти совпадают, в то время как при $n = 3, 4$ ФОИ с изо-разветвленными радикалами имеют несколько повышенные значения.

Ранее установлено^I, что в ряду ФОИ 0-n-алкил-S-n-бутилметилтиофосфонатов электрофильность атома фосфора практи-

чески не меняется при удлинении радикала. В работе^I предположено, что это справедливо и для их структурных аналогов с изо-разветвленными радикалами. В таком случае можно сказать, что и для последних ФОИ единственным фактором, определяющим изменение их антихимотрипсиназной активности при удлинении радикала, является его взаимодействие с тем же гидрофобным участком активной поверхности ХТ, с которым взаимодействует соответствующий нормальный радикал.

В пользу этого свидетельствует и тот факт, что зависимости $\lg k_1$ от n имеют при $n=6$ общий максимум, который, по всей вероятности, связан с длиной "гидрофобной щели" ^{6,7}.

В предыдущих работах этой серии ^{2,9} было обращено внимание на некоторое подобие между гидрофобным центром связывания фосфорильной части ФОИ на поверхности ХТ и гидрофобным участком у эстеразного центра БУХЭ.

Однако, из рис. I видно, что $\lg k_1$ для втор-бутильного производного близко по величине к $\lg k_1$ для соответствующего нормального соединения. В случае же БУХЭ замена α -водорода на метильную группу в этом соединении вызывает существенное увеличение его антиферментной активности ⁵. Возможно, что это является указанием на принципиальное различие в строении и действии гидрофобных участков этих ферментов.

Для дальнейшего обсуждения этого вопроса на рис. 2, в координатах $\lg(k_1^{\text{iso}}/k_1^n)$ от n , приведены данные об антиферментных активностях ФОИ с изо-разветвленными и нормальными радикалами в фосфорильной части.

Логарифм отношения констант скоростей ингибирования ферментативной активности под действием ФОИ с изо-разветвленным и нормальным радикалами характеризует изменение взаимодействия радикала с гидрофобным участком фермента при замене одного водорода на $-\text{CN}_3$ в "изо-положении" нормальной цепи.

На рис. 2 представлена зависимость этого эффекта от расстояния разветвленного участка радикала от атома фосфора в реакционном центре ФОИ. Видно, что в случае ХТ при достаточно коротком расстоянии ($n=2$), а также на расстоянии, соответствующем или превышающем длину алкоксильного радикала в ФОИ с максимальной антихимотрипсиназной активностью ($n = 6,7$),

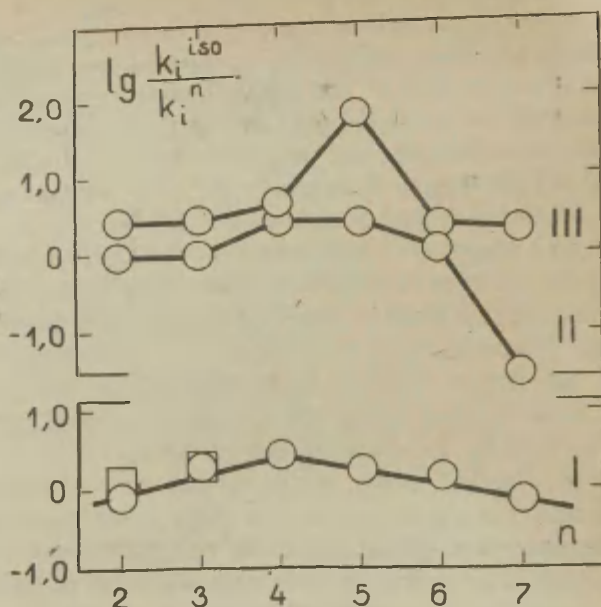


Рис. 2. Влияние введения изо-разветвленности в алкоксильные радикалы 0-алкил-S-н-бутилметилтиофосфонатов на их антиферментную активность, в зависимости от длины радикала. (Значение n для изо-алкильной цепи см. в тексте).

I - α -химотрипсин (ХТ)

II - бутирилхолинэстераза (БухЭ)

III - ацетилхолинэстераза (АХЭ)

□ - литературные данные для соответствующих п-нитрофениловых эфиров ⁸.

разветвление не оказывает обнаруживаемого влияния.

В случае $n = 3, 4, 5$ наблюдается повышение $\lg(k_i^{iso}/k_i^n)$, имеющее максимальное значение при $n=4$, которое не может быть объяснено погрешностями эксперимента. Следовательно, на этом расстоянии разветвленная часть радикала находит наиболее благоприятные условия для сорбции на поверхность ХТ. По всей вероятности, это связано с относительными размерами и формой

вышеупомянутой гидрофобной щели в активном центре ХТ.

Следует отметить, что соответствующие данные Оомса и др.⁸ для 0-алкил-п-нитрофенилметилтиофосфонатов при $n = 2, 3$ согласуются с нашими результатами (см. рис. 2.).

По зависимостям $\lg(k_1^{iso}/k_1^n)$ от n холинэстеразы существенно отличаются от ХТ, а также друг от друга. В случае АХЭ наблюдается резкий максимум при $n = 5$, в то время как у БУХЭ наблюдается столь же резкое уменьшение $\lg(k_1^{iso}/k_1^n)$ при $n = 7$. Это указывает на весьма специфическое взаимодействие разветвленного участка радикала ФОИ с поверхностью ХЭ в соответствующих гидрофобных областях в районе эстеразного центра.

Здесь интересно отметить, что при других значениях n влияние разветвления радикала ФОИ у ХЭ такое же, как в случае ХТ. Не учитывая указанных двух точек, можно было бы получить совершенно аналогичные зависимости $\lg(k_1^{iso}/k_1^n)$ от n для всех трех ферментов.

Л и т е р а т у р а

1. М. И. Кабачник, А. А. Абдувахабов, И. И. Агабекова, А. П. Бресткин, Р. И. Волкова, Н. Н. Годовиков, Е. И. Годына, С. С. Михайлов, М. Я. Михельсон, В. И. Розенгарт, Е. В. Розенгарт, Р. В. Ситкевич, Усп. хим. 39(6), 1050 (1970).
2. А. А. Аавиксаар, Е. В. Розенгарт, Этот сборник, т. 4, вып. I (II), 46 (1967)
3. А. А. Аавиксаар, Е. В. Розенгарт, П. Ф. Сикк, Р. А. Хербст, Этот сборник, т. 5, вып. 4 (I8), 1059 (1968)
4. А. А. Абдувахабов, И. И. Агабекова, Н. Н. Годовиков, М. И. Кабачник, В. И. Розенгарт, Изв. АН СССР, сер. хим., 2480 (1968)
5. А. А. Абдувахабов, И. И. Агабекова, Н. Н. Годовиков, М. И. Кабачник, В. И. Розенгарт, Изв. АН СССР, сер. хим., 1588 (1970)
6. B. S. Hartley, in Structure and Activity of Enzymes, AP 1964, p. 55

7. M.L.Bender, J.V.Killhoffer, F.J.Kezdy, J.Am.Chem.Soc. 86, 5331 (1964)
8. A.J.J.Ooms, C.van Dijk, Biochem.Pharmacol. 15, 1361 (1966)
9. A.A.Аавиксаар, Х.Э.Арукаэву, Е.В.Розенгарт, Этот сборник, т.4, вып.4(14), 920 (1967)

Interaction of Organophosphorus Compounds
with α -Chymotrypsin. V. The Influence of Branching
in The Phosphoryl Portion of Quasisubstrates
upon Their Antichymotrypsin Activity

J.P.Paris, A.A.Aaviksaar, A.A.Abduvakhabov, P.F.Sikk

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Chemistry Department, Tashkent State University ,
Tashkent, Uzbek S.S.R.

Received October 9, 1970

S u m m a r y

The antichymotrypsin activity of O-iso-alkyl-S-n-butyl-methylthiophosphonates $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{O}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ has been studied in the range of m from 0 to 5.

The methods of the kinetic measurements and the calculation of the bimolecular inhibition rate constants were described earlier².

The rate constants, obtained at 25.0°C, pH=7.65 in 0.04 M Na-veronal-HCl buffer, have been listed in Table (see the Russian text).

We have shown that branching in the phosphoryl portion of the organophosphorus inhibitors had no significant effect upon their antichymotrypsin activity in comparison with their structural analogues with normal alkyl chains.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
 С α -ХИМОТРИПСИНОМ. УГ. АНТИХИМОТРИПСИНОВАЯ АКТИВНОСТЬ
 О-ЭТИЛ-S-(ω -ЭТИЛМЕРКАПТОАЛКИЛ)МЕТИЛТИОФОСФОНАТОВ
 И ИХ МЕТИЛСУЛЬФМЕТИЛАТОВ

П.Ф.Сажж, А.А.Аавиксаар, Н.Н.Годовиков, Н.А.Морозова,
 В.А.Пальм

Тартуский государственный университет, лаборатория
 химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР

Институт элементоорганических соединений АН СССР,
 г.Москва

Поступило 9 октября 1970 г.

Измерены бимолекулярные константы скорости торможения активности α -химотрипсина под действием ряда фосфорорганических ингибиторов,

$(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_nSC_2H_5$ и их метилсульфометила-
 тов, $[(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_nS(CH_3)C_2H_5CH_3SO_4^-]$, при
 температуре $25,0^\circ C$, $pH=7,65$, $0,04 M$ Na - веронал - HCl

буфер. Показано, что влияние строения неионизованной отщепляемой части фосфорорганических ингибиторов на их антихимотрипсиновую активность описывается модифицированным уравнением Тафта: $lg(k_1^{SX}/k_1^{SONH_2}) = \rho^* \sigma_x^* + \varphi \Delta n$. Определены вклады индукционного эффекта ($\rho^* \sigma_x^*$) и гидрофобного взаимодействия отщепляемой группы фосфорорганических ингибиторов с поверхностью химотрипсина ($\varphi \Delta n$) в бимолекулярные константы скорости торможения активности химотрипсина. На основании представленного уравнения рассчитаны эффекты введения положительного заряда в отщепляемую часть фосфорорганических ингибиторов на разном расстоянии от атома фосфора.

2. Методика эксперимента.

Кинетические измерения проводились, как описано ранее⁷, с использованием установки для автоматической регистрации кинетических кривых³ (условия опытов см. в табл. I).

При изучении зависимости псевдомономолекулярных констант скоростей торможения, k_I , от начальной концентрации сульфониевых ФОИ ($[I]_0 \gg [E]_0$), оказалось, что полученная прямая не проходит через начало координат, а отсекает отрезок $(7,6 \pm 0,20) \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1}$ (см. рис. I). Поэтому в настоящей работе бимолекулярные константы скорости торможения были определены по зависимости k_I от $[I]_0$.

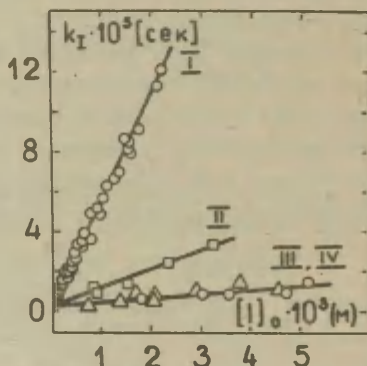


Рис. I. Зависимость псевдомономолекулярных констант скоростей торможения ХТ от начальной концентрации ФОИ, $[(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_m(CH_3)C_2H_3]CH_3 SO_4^-$, (I) — $m=2$, (II) — $m=3$, (III), (IV) — $m=4$ и 6. Температура $25,0^\circ C$, $pH=7,65 \pm 0,02$, $0,04 M Na$ — веронал- HCl буфер.

Наклоны прямых в этих координатах вычислялись методом наименьших квадратов. Предполагаемая реакционная схема и интерпретация бимолекулярных констант ($k_i = \frac{k_2}{k_1}$) приведена в предыдущем сообщении этой серии³.

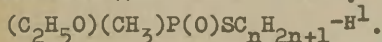
Поскольку измерение инактивации ХТ в буферном растворе в тех же условиях дало в координатах $\lg [E]$ от t прямую с наклоном $(9,05 \pm 1,71) \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1}$, мы считаем, что отрезок

ординаты на рис. 1 – результат спонтанной инактивации ХТ.

Результаты и их обсуждение

Полученные бимолекулярные константы скорости торможения активности ХТ под действием ФОИ приведены в табл. 1. На рис. 2 показана зависимость логарифмов этих констант от длины отщепляемой группы.

Видно, что для незаряженных ФОИ наблюдается линейная зависимость между $\lg k_1$ и m при $m=2-6$. Наклон прямой равен 0,19, что совпадает с соответствующим наклоном для ряда ФОИ



В случае же сульфониевых ФОИ $\lg k_1$ уменьшается при m от 2 до 4, а в дальнейшем остается неизменным. При этом важно отметить, что начиная с $m=3$, значения k_1 для заряженных ФОИ остаются меньшими, чем k_1 для нейтральных аналогов, в то время как константы скорости щелочного гидролиза имеют значительно большие величины для сульфониевых ФОИ⁴. Это указывает на некое особое влияние на антихимотрипсиновую активность положительного заряда в отщепляемой части ФОИ, действующее в противоположном направлении, по сравнению с индукционным влиянием заместителя $-S^+(CH_3)C_2H_5$. С другой стороны, в уменьшении $\lg k_1$ при m от 2 до 4 несомненно должно проявляться затухание индукционного влияния указанного электроотрицательного заместителя, приводящее к падению электрофильности атома фосфора в реакционном центре. Индукционным эффектом можно, по всей вероятности, объяснить и положительное отклонение $\lg k_1$ для первого члена ряда незаряженных ФОИ ($m=1$, см. рис. 2) от прямой в координатах $\lg k_1^{SX}$ от m .

Как было указано Бендером и Кезди⁸, зависимость субстратной активности реагентов от строения их отщепляемой группы в случае ХТ подчиняется уравнениям типа Гамметта-Тафта, так как отщепляемая часть субстратов не участвует в специфическом связывании их с активным центром фермента.

В случае фосфорорганических квазисубстратов Оомсом и др.⁹ и Беккером¹⁰ были получены линейные корреляции между логариф-

Таблица I

Антихимотрипсиновая активность 0-этил-S-(ω-этилмеркапто-алкил) метилтиофосфонатов, $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_mSC_2H_5$, и их метилсульфометилатов, $[(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_m\overset{+}{S}(CH_3)C_2H_5]CH_3SO_4^-$. Температура $25,0^\circ C$, $pH=7$, $65 \pm 0,02$, $0,04$ М Na-веронал-HCl буфер, концентрация ацетонитрила 0-0,5 об.%. (Бимолекулярные константы с указанием среднеквадратичного отклонения).

m	$k_1 [M^{-1} \text{сек}^{-1}]$	
	$-S(CH_2)_mSC_2H_5$	$-S(CH_2)_m\overset{+}{S}(CH_3)C_2H_5$
1	$(5,43 \pm 0,38) \cdot 10^{-2}$	—
2	$(7,67 \pm 0,38) \cdot 10^{-3} \text{ а)}$	$(5,52 \pm 0,40) \cdot 10^{-2} \text{ б)}$
3	—	$(8,53 \pm 0,88) \cdot 10^{-3}$
4	—	$(2,20 \pm 0,22) \cdot 10^{-3}$
5	$(2,83 \pm 0,28) \cdot 10^{-2}$	—
6	$(4,55 \pm 0,52) \cdot 10^{-2}$	$(2,20 \pm 0,23) \cdot 10^{-3}$

а) Из работы 2: $25,0^\circ C$, $pH=7,60 \pm 0,02$, $0,04$ М Na-веронал-HCl буфер.

б) Значение $(2,32 \pm 0,17) \cdot 10^{-2}$ в работе 2 следует считать неправильным. Проверка, сделанная в настоящей работе, показала, что ошибка в расчете k_1 из наблюдаемой k_T была допущена из-за неучета разложения препарата этого соединения при его длительном хранении. В настоящей работе использовали свежеприготовленный препарат.

мом константы скорости торможения ХТ под действием ФОИ и "прочностью" Р - Х связи, которая в этих работах характеризовалась pK_a соответствующих кислот (НХ), или скоростью щелочного гидролиза этих фосфорорганических соединений.

Из этих результатов авторы сделали вывод, что между активной поверхностью ХТ и замещенным фенолом отщепляемой час-

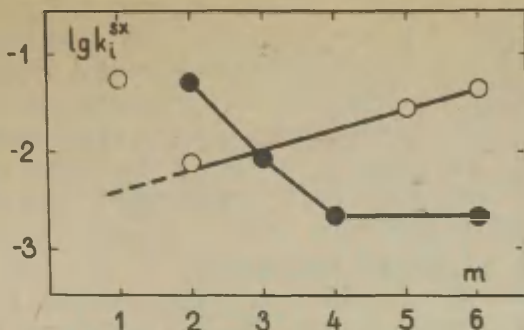


Рис. 2. Зависимость антихимотрипсиновой активности ФОИ, $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_mSC_2H_5$ (O) и $[(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_mS(CH_3)C_2H_5]CH_3SO_4^-$ (●) от длины их отщепляемой части. (Условия опытов см. в табл. I).

ти ФОИ отсутствует специфическое взаимодействие.

Однако, изучением антихимотрипсиновой активности ФОИ $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)SC_nH_{2n+1}$ -н, было показано, что взаимодействием между отщепляемой группой фосфорорганических квази-субстратов и поверхностью ХТ совсем пренебречь нельзя¹.

Имея в виду вышесказанное, для реакционной серии $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)SX$, с X равным C_nH_{2n+1} -н или $(CH_2)_mSC_2H_5$, можно написать:

$$\lg k_1^{SX} = \lg k_1^{SCH_3} + \rho^* \sigma_x^* + \varphi \Delta n, \quad (I)$$

где член $\varphi \Delta n$ учитывает структурный фактор (гидрофобное взаимодействие), интенсивность влияния которого линейно возрастает по мере увеличения числа метиленовых остатков в нормальной цепи отщепляемой части. Для заместителя $X=C_nH_{2n+1}$ -н, $\Delta n=n-1$. Для $X=(CH_2)_mSC_2H_5$, $n=m+3$ и, соответственно, $\Delta n=m+3-1=m+2$, т.е. мы считаем, что во взаимодействии отщепляемой части с поверхностью ХТ группировка $-S-$ равноценна с $-CH_2-$.

К этому выводу мы пришли, сопоставляя зависимости

$\lg(k_i^{SX}/k_{OH}^{SX})$ от n для обеих рядов ФОИ. Константы k_{OH}^{SX} были взяты из ⁴ (для ФОИ с $X=(CH_2)_mSC_2H_5$, $m=5,6$ придавались величины k_{OH}^{SX} , предполагая, что в пределах экспериментальной ошибки скорость щелочного гидролиза этих соединений не меняется при увеличении m от 4 до 6). Оказывается, что относительные антихимотрипсиновые активности^{*} ложатся на одну прямую, если при расчете n для $-(CH_2)_mSC_2H_5$ считать $-S-$ равноценной метиленовой группировке.

Константы k_i^{SX} для ФОИ с $X=C_nH_{2n+1}$ — были взяты из ¹, в которой они измерены при $pH=7,40$. Для использования в настоящей работе они были пересчитаны на $pH=7,65$, исходя из $pK_I=6,7$ и $pK_{II}=9,2$ для ХТ в его реакциях с ФОИ^{**}.

Константы σ_x^* для $-(CH_2)_mSC_2H_5$ были рассчитаны по формуле $\sigma_x^* = \rho^* \lg(k_i^{SX}/k_{OH}^{SX})$, принимая $\rho^*=0,388^{12}$ и $\sigma_{SC_2H_5}^*=1,44^{13}$. Для углеводородных заместителей σ_x^* были взяты из ¹⁵:

$$\sigma_{C_2H_5}^* = -0,100, \quad \sigma_{C_3H_7}^* = -0,115, \quad \sigma_{C_4H_9}^* = -0,130, \quad \text{и}$$

$$\sigma_{C_5H_{11}}^* = \sigma_{C_8H_{17}}^* = \sigma_{C_9H_{19}}^* = -0,162.$$

Результаты обработки экспериментальных данных согласно уравнению (I), по методу наименьших квадратов, приведены в табл. 2. Для иллюстрации на рис. 3 показана зависимость ($\lg k_i^{SX} - \rho^* \sigma_x^*$) от Δn . Видно, что влияния структуры отщепляемой части ФОИ на их реакционную способность с ХТ достаточно хорошо описывается уравнением (I), за исключением точки для $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_2SC_2H_5$, которая резко выпадает из корреляции. Причины такого поведения этого ФОИ нам не ясны. Можно лишь отметить то, что константа скорости щелочного гидролиза этого соединения⁴ также имеет "ненормально" низкое значение, так что в координатах $\lg(k_i^{SX}/k_{OH}^{SX})$ от n точка,

^{*}) Такой метод нормирования констант скоростей ферментативного гидролиза щелочным гидролизом был некоторыми авторами ^{8,10,11} использован для оценки "чисто-ферментативного" эффекта в изменениях реакционной способности субстратов и квазисубстратов ХТ в зависимости от их строения.

^{**}) Наши неопубликованные данные.

Таблица 2

ρ^*	φ	$\lg k_i^{SCH_3}$	r	S	Замечания
$1,89 \pm 0,15$	$0,204 \pm 0,014$	$-3,05$	$0,984$	$0,11$	-
$2,06 \pm 0,05$	$0,202 \pm 0,004$	$-3,01$	$0,999$	$0,03$	Не учитывая k_1^{SX} для ФОИ с $m=2$ (см. рис.3)

соответствующая его относительной антихимотрипсиновой активности, ложится на общую прямую.

При сопоставлении рисунков 2 и 3 нетрудно заметить аналогию в координатах обоих графиков. На рис. 3 m заменен на $n=m+2$, а $\lg k_1^{SX}$ "очищен" от влияния индукционного эффекта, вычитая от него член $\rho^* \sigma_x^*$.

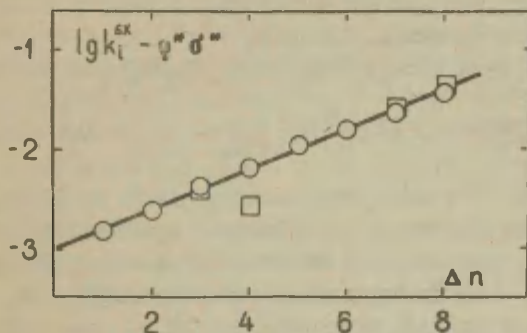


Рис. 3. Зависимость $(\lg k_1^{SX} - \rho^* \sigma_x^*)$ от $\Delta n = n - 1$ для ФОИ $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)SCH_3$. Для построения графика использовались константы ρ^* , φ и $\lg k_1^{SCH_3}$ из табл.2, согласно варианту, в котором не учитывалась точка для $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_2SC_2H_5$.
○ - $X = C_nH_{2n+1}$ -н, □ - $X = (CH_2)_mSC_2H_5$. (Значение n для $(CH_2)_mSC_2H_5$ см. в тексте).

Наклон прямой в координатах $(\lg k_1^{SX} - \rho^* \sigma_x^*)$ от Δn дает константу φ , характеризующую чувствительность изменения антихимотрипсиновой активности к введению одной $-CH_2-$ группы в их отщепляющуюся часть. Константа $\varphi = 0,202 \pm 0,004$ хорошо согла-

суется с наклоном 0,19 из рис. 2. При этом важно отметить, что на прямую, которая определяет φ на рис. 3, ложатся и точка для соединения с $m=1$ и, в равной мере, все экспериментальные точки для ряда ФОИ $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)SC_nH_{2n+1}^-$.

Таким образом, при использовании уравнения (1) можно рассматривать в одной реакционной серии ФОИ, имеющие в отщепляемой части как углеводородный радикал, $-C_nH_{2n+1}^-$, так и незаряженную электроотрицательную группу, $-(CH_2)_mSC_2H_5$ (если взять $n=m+3$).

Исходя из уравнения (1) можно оценить и вышеупомянутое особое влияние введения положительного заряда в отщепляемую группу ФОИ на их антихимотрипсиновую активность. С этой целью добавляем к правой части уравнения член, учитывающий взаимодействие заряда ФОИ с поверхностью ХТ. Обозначим этот член через $\delta(\Delta n)$, так как нас интересует зависимость эффекта заряда от длины радикала. Для ряда $[(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_m\dot{S}(CH_3)C_2H_5]CH_3SO_4^-$ можно тогда написать:

$$\lg(k_1^{S\dot{S}^+}/k_1^{SCH_3}) - \rho^* z_+^m \sigma^* \dot{S}(CH_3)C_2H_5 - \varphi \Delta n = \delta(\Delta n) \quad (2)$$

Уравнение (2) может быть использовано для вычисления $\delta(\Delta n)$ при различных значениях Δn . Однако, практическое использование этого уравнения осложняется нерешенностью проблемы индукционного влияния заряженных заместителей^{*}.

Из данных для pK_a аминокислот и $pK_a(2)$ для второй ионизации диаминов следует, что константа z_+^m проводимости индук-

^{*}) Решение этого вопроса, предложенное одним из авторов этой статьи в ^{I2}, следует признать несостоятельным. К заряженным заместителям не приложимо значение индукционной проводимости, полученное для незаряженных заместителей. Поэтому и значения заряженных заместителей, приведенные в ^{I2}, не могут считаться "истинными" величинами. Общая проблема влияния заряженных заместителей находится в стадии изучения и результаты будут опубликованы особо. В настоящей работе используются некоторые предварительные результаты исследования в указанной области.

ционного влияния через атом углерода имеет для аммониевых заместителей повышенное значение, расположенное в промежутке от 0,50 до 0,55.

Поэтому для заместителей типа $X(CH_2)_n$ — единая шкала индукционных постоянных для заряженных и нейтральных электроотрицательных заместителей в принципе не может существовать. Следовательно, величина σ^* для заряженной группы типа $-NR_3^+$ может быть вычислена только из данных для серии соединений типа $X(CH_2)_n Y$, где значение n зафиксировано.

Для $-N(CH_3)_3$ из pK_a (25°C, в H_2O) кислоты $(CH_3)_3N^+CH_2COOH$ получается значение $\sigma^*_{(CH_3)_3N^+} = 5,5$. Для сульфониевой группы данные, исходя из которых можно было бы произвести такой расчет, нам неизвестны.

Заметим еще, что величина σ^* для заряженного заместителя имеет смысл лишь в случае, если влияние таких заместителей будет описываться уравнением Тафта с единой величиной ρ^* для нейтральных и заряженных заместителей, при условии, что для последних учитывается характерное для них значение Z^* . Это предположение взято за основу дальнейших рассуждений.

Для оценки величины σ^* для сульфониевой группы исходим из его аналогии с триметиламмониевой группой^{*)}.

Поскольку значения σ^* для $-N(CH_3)_2$ ($\sim 1,2$ из pK_a метилзамещенных гидразинов) и $-S(CH_3)$ (1,45) различаются мало, то логично допустить также близость величин σ^* для $-N(CH_3)_3$ и $-S(CH_3)C_2H_5$.

Исходя из сказанного, при обработке данных, согласно уравнению (2), принималось, что $Z^*_+ = 0,5$ и $\sigma^*_{S(CH_3)C_2H_5} = 5,5$. При этом использовалось приведенное выше $\rho^* = 2,06$.

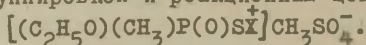
Полученные $\delta(\Delta n)$ приведены в табл. 3. Видно, что при всех значениях Δn , $\delta(\Delta n) < 0$. Это означает, что взаимодействие положительного заряда ФОИ с поверхностью ХТ приводит

^{*)} Следует иметь в виду, что наличие атомов водорода у атома, несущего положительный ионный заряд, резко снижает величину σ^* (для водной среды), повидимому, из-за делокализации заряда при образовании водородных связей. Так, из pK_a глицина следует $\sigma^*_{NH_3^+} = 3,6$.

к значительному уменьшению бимолекулярных констант торможения – более чем на порядок величины. При этом эффект заряда, начиная с $m=3$, практически не зависит от расстояния между сульфониевой серой и реакционным центром ФОИ.

Таблица 3

Величины эффекта заряда при разных расстояниях между заряженной группировкой и реакционным центром ФОИ,



X^+	Δn	$\delta(\Delta n)$
$(CH_2)_2\overset{+}{S}(CH_3)C_2H_5$	4	-1,88
$(CH_2)_3\overset{+}{S}(CH_3)C_2H_5$	5	-1,48
$(CH_2)_4\overset{+}{S}(CH_3)C_2H_5$	6	-1,57
$(CH_2)_6\overset{+}{S}(CH_3)C_2H_5$	8	-1,44

Следует отметить, что при расчете Δn метилэтилсульфониевая группа, $-\overset{+}{S}(CH_3)C_2H_5$ была приравнена к нормальной пропильной группе. В другой работе этой серии¹⁴ показано, что изо-разветвление углеводородного радикала в фосфорилирующей части ФОИ не приводит к значительному изменению их антихимотрипсиновой активности. В случае отщепляемой части это влияние должно быть еще меньше.

С другой стороны, отсутствие взаимодействия сульфониевой серы с поверхностью ХТ по механизму, который учитывается членом $\Psi \Delta n$, может лишь значительно увеличить абсолютные величины $\delta(\Delta n)$, что не меняет общую картину. Поэтому мы считаем указанное приравнение здесь допустимым.

Представляет интерес сопоставить полученные $\delta(\Delta n)$ с аналогичными величинами для холинэстераз, в случае которых вопрос о наличии анионного "пункта" в активном центре и взаимодействии его с положительным зарядом в отщепляемой части ФОИ и субстратов, разработан в литературе более подробно (см. напр.¹⁵⁻¹⁷).

Воспользуемся вышеупомянутым методом нормирования ще-

лочным гидролизом для оценки эффекта заряда в антихолинэстеразном действии ФОИ. Соотношение $k_1^{SX+} \cdot k_{OH-}^{SX} / k_1^{SX} \cdot k_{OH-}^{SX+}$ показывает, во сколько раз относительная антихолинэстеразная активность $k_1^{SX+} / k_{OH-}^{SX+}$ для заряженного соединения отличается от подобной величины для его незаряженного аналога. Это отличие касается только нековалентного связывания, поскольку электронные эффекты, в частности, индукционное влияние заместителя в отщепляемой части на электрофильность атома фосфора, учитывается соотношением констант скоростей щелочного гидролиза.

Соответствующие экспериментальные данные имеются для $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_2SC_2H_5$ и его метилсульфометилата¹⁸. Оказывается, что для бутирилхолинэстеразы $k_1^{SX+} \cdot k_{OH-}^{SX} / k_1^{SX} \cdot k_{OH-}^{SX+} = 8,95$ и для ацетилхолинэстеразы 68,50. В логарифмической шкале это дает 0,95 для бутирилхолинэстеразы и 1,83 для ацетилхолинэстеразы. Как видно из этих данных, по абсолютной величине эффекты заряда для ХТ и ацетилхолинэстеразы при этих ФОИ являются практически одинаковыми, хотя противоположными по влиянию на антиферментную активность. Для бутирилхолинэстеразы указанный эффект значительно меньше.

Таким образом, полученные в настоящей работе данные в этом отношении могут подтверждать предположение о наличии катионного пункта в активном центре ХТ в районе его взаимодействия с отщепляемой частью ФОИ. Однако, независимость эффекта заряда от расстояния между сульфониевой серой и реакционным центром, при довольно большом изменении m , остается непонятным.

Сопоставление наших данных с литературными указывает на весьма своеобразное поведение ХТ относительно заряженных реагентов. Исследованием химотрипсинового гидролиза исторических субстратов различного типа зарядности, Хокинс и др.¹⁹ показали, что введение л ю б о г о заряда в боковую цепь аминокислотного субстрата уменьшает $k_{кат.}$ и увеличивает $R_M^{(каж.)}$. Аналогичный эффект положительного заряда в фосфорилирующей части квазисубстратов был обнаружен Беккером¹⁰.

Таким образом, если один фактор специфичности, гидрофобное взаимодействие между реагентом и активным центром, является достаточно сходным в ХТ, трипсине и холинэстеразах, то другой фактор, электростатическое взаимодействие, сказывается иначе. Оно как будто защищает ХТ от заряженных реагентов, которые в остальном являются аналогами специфических реагентов.

Л и т е р а т у р а

1. А.А.Аавиксаар, Х.Э.Арукаэву, Е.В.Розенгарт, Этот сборник, т. 4, вып. 4(I4), 920 (1967).
2. А.А.Аавиксаар, Е.В.Розенгарт, Этот сборник, т. 4, вып. 4(I4), 947 (1967).
3. А.А.Аавиксаар, Е.В.Розенгарт, П.Ф.Сикк, Р.А.Хербст, Этот сборник, т. 5, вып. 4(I8), 1059 (1968).
4. Н.Н.Годовиков, Автореферат докт. диссертации, Москва 1969.
5. А.П.Бресткин, И.Л.Брик, Р.И.Волкова, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник, Н.Е.Теплов, Докл. АН СССР 163 (2), 365 (1965).
6. Р.И.Волкова, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник, Л.Г.Магазаник, Т.А.Мастрюкова, М.Я.Михельсон, Е.К.Рожкова, Н.К.Фруентов, В.А.Яковлев, Вопр. мед. хим. 7, 250 (1961).
7. А.А.Аавиксаар, Е.В.Розенгарт, Этот сборник, т. 4, вып. I(II), 46 (1967).
8. M.L.Bender, F.J.Kézdy, Ann. Rev. Bioch. 34, 49 (1965).
9. A.J.J.Ooms, C. van Dijk, Biochem. Pharmacol. 15, 136 (1966).
10. E.L.Becker, Biochim. Biophys. Acta 147, 289 (1967).
11. D.W.Ingles, J.R.Knowles, Biochem. J. 104, 369 (1967).
12. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Ленинград 1967, стр. 95-132.
13. Т.А.Мастрюкова, М.И.Кабачник, Усп. химии, 38, (10), 1751 (1969).

14. Я.П.Парис, А.А.Аавиксаар, А.А.Абдувахабов, П.Ф.Сикк, Этот выпуск, стр. 977.
15. В.А.Яковлев, Кинетика ферментативного катализа, Москва 1965.
16. К.-В.Augustinsson, *Biochim.Biophys.Acta* 128,(2) 351(1966).
17. А.Н.Aharoni, R.D.O'Brien, *Biochemistry* 7, (4),1538(1968).
18. М.И.Кабачник, А.А.Абдувахабов, И.И.Агабекова, А.П. Бресткин, Р.И.Волкова, Н.Н.Годовиков, Е.И.Година, С.С. Михайлов, М.Я.Михельсон, В.И.Розенгарт, Е.В.Розенгарт, Р.В.Ситкевич, Усп. химии, 39, (6), 1050 (1970).
19. M.J.Hawkins, J.R.Knowles, L.Wilson, D.Witcher, *Biochem. J.* 104, 762 (1967).

Interaction of Organophosphorus Compounds
with α -Chymotrypsin. VI. Antichymotrypsin
Activity of O-Ethyl-5-(ω -Ethylmercapto-
alkyl)-Methylthiophosphonates and Their
Methylsulfomethylates

P.F.Sikk, A.A.Aaviksaar, N.N.Godovikov,
N.A.Morozova, V.A.Palm

Chemistry Department, Tartu State Univer-
sity, Tartu, Estonian S.S.R.;
Institute of Heteroorganic Compounds of
the Academy of Sciences of the U.S.S.R.,
Moscow

Received October 9, 1970

S u m m a r y

The antichymotrypsin activities of O-ethyl-S-(ω -
-ethylmercaptoalkyl)methylthiophosphonates $(C_2H_5O)(CH_3)P-$
 $(O)S(CH_2)_mSC_2H_5$ and their methylsulfomethylates $[(C_2H_5O)$
 $(CH_3)P(O)S(CH_2)_mS(CH_3)C_2H_5] \cdot CH_3SO_4^-$ have been studied
at the m values of 1, 5, 6, and 3,4,6, respectively.

The methods used in the kinetic measuremetns and in the
calculation of the bimolecular inhibition rate constants
have been described earlier^{3,7}.

The rate constants, obtained at 25.0°C, pH = 7.65 in 0.04 M
Na-veronal - HCl buffer, are listed in Table 1 (see the
Russian text).

For the description of the influence of the structure of
the non-ionized leaving group of organophosphorus inhibitors
upon their antichymotrypsin activity the Taft equation has
been modified as follows:

$$\log(k_i^{SX}/k_i^{SCH_3}) = \rho^* \sigma_x^* + \varphi \Delta n$$

(for the correlation parameters see Table 2).

The contributions of the inductive effect ($\rho^* \sigma_x^*$) and
the hydrophobic interaction between the leaving group of an
organophosphorus inhibitor and the surface of chymotrypsin

($\rho_{\Delta n}$) were determined.

The effect of the positive charge of the sulfonium group in the leaving part of the organophosphorus quasisubstrates on their bonding with the active site of chymotrypsin has been calculated (see Table 3).

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПЕРЕГРУППИРОВОК В РЯДУ ТИТАНОСИЛОКСАНОВ I. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ АЛКОКСИТИТАНОАРИЛЕНСИЛОКСАНОВ.

А.Л.Суворов, А.В.Маляренко, С.С.Спаский.

Институт химии Уральского филиала АН СССР, г.Свердловск

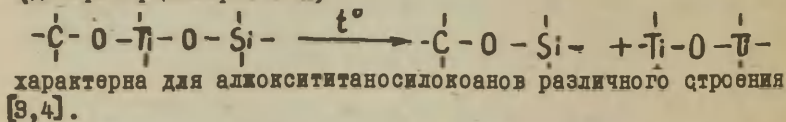
Поступило 25 октября 1970 г.

Скорость указанной реакции в растворе о-ксилола зависит от пространственных эффектов заместителей у атома титана и от соотношения алкоксигрупп и связей титан-кислород-кремний в молекуле алкоксититаноариленилосилоксана.

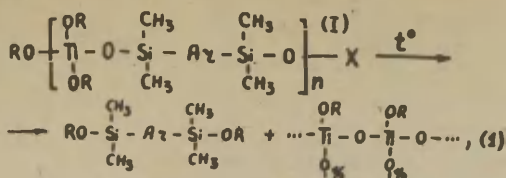
Как известно, метадлосилоксаны способны подвергаться расщеплению и перегруппировкам под влиянием различных нуклеофильных и электрофильных реагентов, а также при термическом воздействии.

Реакция перегруппировки связей $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ в алкоксититаносилоксанах относится к числу мало изученных до настоящего времени. На возможность такой реакции имеются указания в работах [1,2], в которых предположено образование и последующее диспропорционирование ω -трибутоксититаносилоксанов при расщеплении циклических силоксанов тетрабутоксититаном.

Ранее нами было показано, что реакция перегруппировки (диспропорционирования)



В настоящем сообщении приводятся результаты исследования кинетики реакции перегруппировки алкоксититаноариленилосилоксанов в зависимости от строения олигомера



где $\text{X} = \text{Ti}(\text{OR})_3, \text{H}; \quad n = 1, 2, 4, >10;$

$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7\text{-н}, \text{C}_4\text{H}_9\text{-н}, \text{C}_4\text{H}_9\text{-изо};$

$\text{Ar} = \text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—}, \text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}, \text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—}.$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез алкоксититаноариленсилоксанов осуществлялся методом "силанольной конденсации" n, n' -бис(диметилоросилил)аренов с алкилортотитанатами в диэтиловом эфире. Конденсация проводилась в мягких условиях (вакуумирование при Т.ба-ни 40–42° и 2 мм рт.ст.) в токе сухого очищенного от кислорода азота при различных молярных соотношениях реагентов.^{х)}

Во всех кинетических опытах были использованы свежеприготовленные титаносилоксановые олигомеры. Опыты проводились в растворе о-ксилола, который для этой цели длительно высушивался над пятиокисью фосфора и перегонялся над натрием перед употреблением.

Кинетика реакции перегруппировки изучалась методом ИК

спектроскопии по изменению оптической плотности полосы поглощения в области 925–935 см^{-1} , характерной для связи Ti-O-Si .

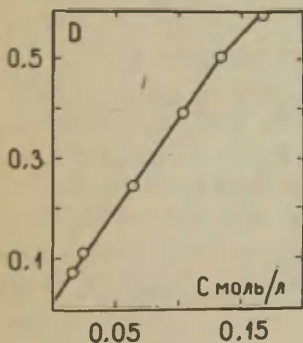


Рис. I. Зависимость оптической плотности полосы поглощения группировки Ti-O-Si в n -бис(трибутокситаноксиддиметилсил)бензоле от концентрации олигомера (раствор в о-ксилоле, толщина поглощающего слоя 64 $\mu\text{к}$)

^{х)} Синтез и характеристика алкоксититаноариленсилоксанов составляет предмет отдельного сообщения.

Предварительно специальными опытами было показано, что в интервале концентраций $0,01 \pm 0,14$ моль/л оптическая плотность указанной полосы подчиняется закону Ламберта-Бера (см.рис.1).

В кинетических опытах растворы соединений I ($X = \text{Ti}(\text{OR})_3$, $n = 1$) в о-ксилоле (0,1288 моль/л) нагревались в термостатированной бане в интервале температур $80-110^\circ\text{C}$, отбирались пробы и для каждой из них снимались ИК-спектры на двухлучевом спектрофотометре UR-20. На рис. 2 для примера показана экспериментально наблюдаемая картина изменения интенсивности полосы поглощения, соответствующей связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$, при нагревании раствора n -бис(трибутоксититаноксидиметилсилил)бензола в изотермических условиях (100°C).

Типичная кинетическая кривая изменения оптической плотности во времени для полосы поглощения с максимумом при 935 см^{-1} и ее полулогарифмическая анаморфоза изображены на рис. 3а. Оптические плотности, использованные для построения кривой, были рассчитаны методом базисной линии из спектров, приведенных на рис. 2. За степень превращения "р" принята величина $\frac{D_0 - D_i}{D_0}$, где

D_0 - оптическая плотность в начальный момент времени;

D_i - оптическая плотность к i моменту времени.

Константа скорости реакции рассчитывалась интегральным методом согласно уравнению

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{1}{1-p},$$

где t - время в минутах, p - степень превращения.

По экспериментальным значениям оптической плотности (D_i) вычислялся ряд значений "k" и из него среднее значение константы скорости. Пример расчета приведен в таблице I.

Для n -бис(трибутоксититаноксидиметилсилил)бензола (раствор в о-ксилоле, C 0,1288 моль/л) получены также кинетические кривые тепловыделения.^{x/} Термограммы регистрировались в адиабатических условиях с помощью самопишущего потенциометра на установке, конструкция которой описана в работе [5].

х/Авторы благодарят Л.Г.Суровцева за съемку термограмм.

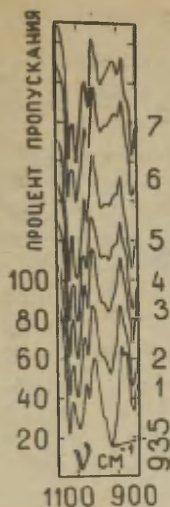


Рис.2. Изменение ИК-спектра *n*-бис(трибутоксититаноксидиметилсилил)бензола при нагревании (раствор в *o*-ксилоле, $C_0, 1288$ моль/л, $100^\circ C$).

1- ИК-спектр исходного раствора;
2- через 10 мин. после начала
нагревания; 3-через 17 мин;
4- 26 мин; 5- 40 мин; 6- 49 мин;
7- 60 мин.

П р и м е ч а н и е . Каждая кривая поглощения на рис.2 смещена по оси ординат вверх на 20% по отношению к предыдущей.

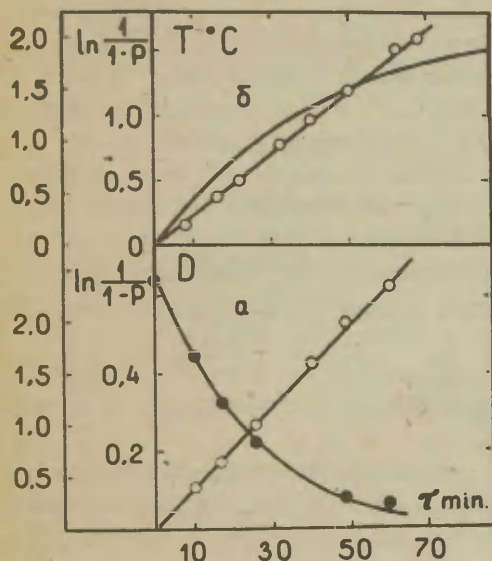


Рис.3. Кинетические кривые изменения оптической плотности полосы поглощения группировки $Ti-O-Si$ (3а) и тепловыделения (3б) при диспропорционировании *n*-бис(трибутоксититаноксидиметилсилил)бензола и их полулогарифмические анаморфозы (раствор в *o*-ксилоле, $C_0, 1288$ моль/л, $100^\circ C$).

Таблица I.

Расчет константы скорости реакции перегруппировки
 п-бис(трибутоксититаноксидиметилсил)бензола
 (С 0,1288 моль/л, 100° С)

№ п/п	τ , мин.	J_0	J	D	k , мин. ⁻¹
1	0	65,0	14,8	0,64	-
2	10	67,2	24,6	0,43	0,0397
3	17	68,2	31,8	0,33	0,0389
4	26	73,6	43,7	0,23	0,0394
5	40	77,0	57,7	0,12	0,0419
6	49	74,8	61,5	0,09	0,0400
7	60	74,3	70,2	0,06	0,0395

Ср. 0,0398 ±
 ± 0,0011

На рис. 36 приведена кривая тепловыделения при 100°С и ее полулогарифмическая анаморфоза. За степень превращения в этих опытах принята величина T_i / T_{max} . Температура реакционной смеси в начальный момент времени принята за ноль. Как видно из таблицы 2, константы скорости и энергия активации, вычисленные из спектроскопических и термометрических данных, имеют близкие значения.

Энергия активации процесса перегруппировки рассчитывалась методом наименьших квадратов согласно уравнению

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2,303R} \cdot \frac{1}{T},$$

где E - энергия активации; k - константа скорости реакции; T - температура, °К.

Кинетические данные для олигомеров с более высокой степенью поликонденсации получены при 100° С. Концентрация вещества в этих опытах рассчитывалась на основной моль олигомера.

Таблица 2

Результаты кинетических измерений методами ИК-спектроскопии и термометрии для *n*-бис(трибутоксититаноксидиметилсилил)бензола (раствор в *o*-ксилоле, $C\ 0,1288$ моль/л)

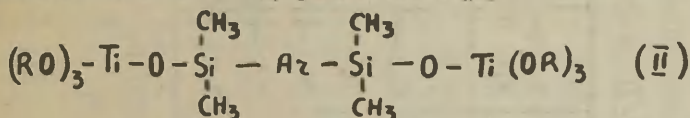
Температура, °C	$k \cdot 10^2$, мин ⁻¹ (по данным ИКС)	$k \cdot 10^2$, мин ⁻¹ (по данным термометрии)
70	$0,515 \pm 0,034$	-
86	$1,02 \pm 0,15$	$0,932 \pm 0,022$
94,5	-	$1,73 \pm 0,04$
100	$3,98 \pm 0,11$	$3,12 \pm 0,14$
115	$8,56 \pm 0,24$	-
E , ккал/моль	$16,8 \pm 2,1$	$19,7 \pm 2,9$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение оптической плотности полосы поглощения, соответствующей связи $Ti-O-Si$, также как и выделение тепла в ходе реакции перегруппировки во всех случаях подчиняются кинетическому уравнению первого порядка (см.рис.3).

В исследованном интервале температур реакция перегруппировки описывается уравнением Аррениуса. Пример зависимости $\lg k$ от обратной абсолютной температуры приведен на рис. 4.

Результаты кинетических измерений для *n*-бис(триалкоксититаноксидиметилсилил)аренов общей формулы



суммированы в таблице 3.

Таблица 3.

Результаты кинетических измерений для олигомеров общей формулы
 $(RO)_3Ti-O-SiMe_2-Ar-SiMe_2-O-Ti(OR)_3(n)$ (растворы в о-ксилоле, $C\ 0,1288$ моль/л)

№№ п/п	R в фор- муле II	Ar в фор- муле II	$k \times 10^2$, мин ⁻¹				E, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
			80°C	90°C	100°C	110°C	
1	C ₂ H ₅	C ₆ H ₄	2,36 ± 0,25	4,63 ± 0,44	7,76 ± 0,48	14,2 ± 1,2	15,9 ± 1,4
2	C ₃ H ₇ -н	C ₆ H ₄	1,12 ± 0,10	1,95 ± 0,06	3,85 ± 0,24	5,71 ± 0,11	15,5 ± 2,1
3	C ₄ H ₉ -н	C ₆ H ₄	0,515 ± 0,034 ^{х)}	2,18 ± 0,08	3,98 ± 0,11	8,56 ± 0,24 ^{хх)}	16,8 ± 2,1
4	C ₄ H ₉ -i	C ₆ H ₄	-	0,317 ± 0,012	0,489 ± 0,017	-	-
5	C ₄ H ₉ -н	C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄	1,34 ± 0,009	2,59 ± 0,09	4,16 ± 0,18	-	15,0 ± 1,3
6	C ₄ H ₉ -н	C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄	0,943 ± 0,034	1,72 ± 0,08	3,30 ± 0,22	6,09 ± 0,22	17,4 ± 1,7

х) -70°C;

хх) -115°C.

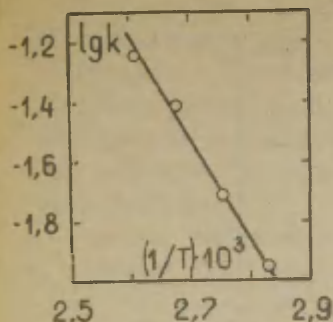


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции перегруппировки *n*-бис(три-*n*-пропоксититаноксидиметилсилил)бензола от обратной абсолютной температуры.

Полученные данные показали, что корреляция констант скоростей реакции индукционными постоянными σ^* алкильных групп у атома титана отсутствует. В то же время наблюдается линейная зависимость логарифма константы скорости реакции перегруппировки от стерических констант E_s° согласно уравнению

$$\lg k = \lg k_0 + \delta E_s^\circ \quad (2)$$

Параметры корреляции, рассчитанные методом наименьших квадратов для четырех олигомеров - производных бензола (в формуле П $A_7 = C_6H_4$; $R = C_2H_5$, C_3H_7 -н, C_4H_9 -н, C_4H_9 -i) представлены в таблице 4.

Как видно из данных таблицы 4, корреляция хорошая для $90^\circ C$ и вполне удовлетворительная для $100^\circ C$.

Таблица 4.

Результаты корреляционной обработки данных для олигомеров I + 4 (см. таблицу 3) согласно уравнению 2.

$T, ^\circ C$	δ	$\lg k_0$	r	S_0	$S\delta$	$S \lg k_0$
90	1,37	-0,93	0,995	0,061	0,10	0,07
100	1,43	-0,65	0,989	0,093	0,15	0,11

Зависимость $\lg k$ от стерических констант заместителей E_s° графически изображена на рис. 5. Значения E_s° взяты из [6].

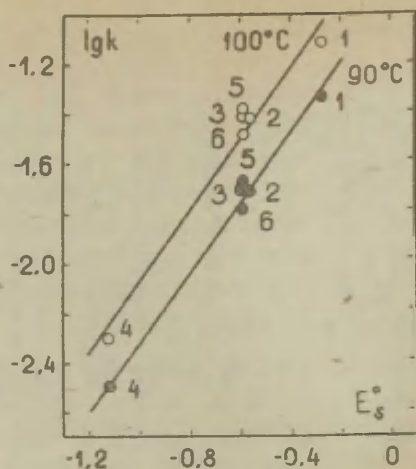


Рис.5. Зависимость $\lg k$ олигомеров общей формулы II от стерических констант заместителей E_s^o алкильных групп у атома титана. (Цифры на графике соответствуют номерам соединений в таблице 3).

Интересным является то обстоятельство, что найденная корреляционная зависимость является общей для всех исследованных соединений (см.таблицу 3) независимо от природы ариленовых групп (рис.5, таблица 5).

Таблица 5.

Результаты корреляционной обработки данных для олигомеров I + 6 (см.таблицу 3) согласно уравнению 2.

T, °C	δ	$\lg k_0$	γ	S_0	SS	$S \lg k_0$
90	1,38	-0,91	0,980	0,088	0,14	0,09
100	1,43	-0,62	0,979	0,096	0,15	0,10

Поэтому можно полагать, что природа ариленовой группировки в основной цепи олигомера не оказывает существенного влияния на реакцию перегруппировки. Это может объясняться тем, что реакционные центры (в молекулах с формулой II их имеется два) разделены жесткими группировками, вследствие чего взаимное пространственное влияние их друг на друга незначительно.

Попытка учесть наряду со стерическим также индукционное влияние заместителей, используя уравнение Тафта показала, что в исследованной реакционной серии величина $\rho_{\text{H}}^{\text{H}} - \delta E_{\text{H}}^{\text{H}}$ не зависит от σ^* . Последнее возможно связано с тем, что индукционные константы заместителей в исследованной реакционной серии мало отличаются друг от друга.

Значительное влияние на скорость реакции перегруппировки оказывает соотношение алкокси-групп и связей Ti-O-Si в молекуле олигомера. Результаты, приведенные в таблице 6, показывают, что с увеличением степени поликонденсации "n" и, следовательно, уменьшением соотношения RO/Ti-O-Si (α) скорость реакции перегруппировки уменьшается. Зависимость

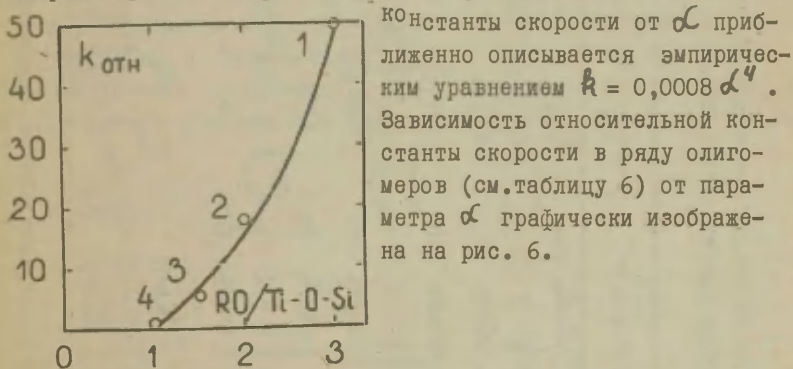


Рис. 6. Зависимость относительной константы скорости диспропорционирования от соотношения RO / Ti-O-Si . (Цифры на графике соответствуют номерам соединений в таблице 6).

Таблица 6.

Результаты кинетических измерений для олигомеров с различной степенью поликонденсации (растворы в о-ксилоле, $C_0, 1288$ моль/л ^х), $100^\circ C$).

№ № п/п	Ф о р м у л а о л и г о м е р а	О т н о ш е н и е $RO/n-O-Si(\alpha)$	$k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	k отн.
1	$C_4H_9O-\overset{\overset{OC_4H_9}{ }}{\underset{\underset{OC_4H_9}{ }}{Ti}}-O-\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{Si}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{Si}}-O-\overset{\overset{OC_4H_9}{ }}{\underset{\underset{OC_4H_9}{ }}{Ti}}-(OC_4H_9)_3$	3 : 1	$39,8 \pm 1,1$	49,8
2	$C_4H_9O-\left[\overset{\overset{OC_4H_9}{ }}{\underset{\underset{OC_4H_9}{ }}{Ti}}-O-\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{Si}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{Si}}-O \right]_2-\overset{\overset{OC_4H_9}{ }}{\underset{\underset{OC_4H_9}{ }}{Ti}}-(OC_4H_9)_3$	2 : 1	$14,2 \pm 1,1$	17,8
3	$C_4H_9O-\left[\overset{\overset{OC_4H_9}{ }}{\underset{\underset{OC_4H_9}{ }}{Ti}}-O-\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{Si}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{Si}}-O \right]_4-\overset{\overset{OC_4H_9}{ }}{\underset{\underset{OC_4H_9}{ }}{Ti}}-(OC_4H_9)_3$	1,5 : 1	$4,40 \pm 0,39$	5,5
4	$C_4H_9O-\left[\overset{\overset{OC_4H_9}{ }}{\underset{\underset{OC_4H_9}{ }}{Ti}}-O-\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{Si}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{Si}}-O \right]_n-H$	1 : 1	$0,793 \pm 0,083$	1

х) Концентрация рассчитывалась на основной моль олигомера.

Таким образом, скорость реакции перегруппировки алкоксититаноариленсилоксанов, не содержащих заместителей в алкокси-группе, в растворе о-ксилола существенно зависит от пространственных эффектов заместителей у атома титана, а также от соотношения алкокси-групп и связей $Ti - O - Si$ в молекуле. В исследованной реакционной серии на скорость процесса не влияют индукционные эффекты заместителей и природа ариленовых групп в основной цепи олигомера.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К.А.Андрианов, Ш.В.Пичхадзе, В.В.Комарова, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 724 (1962).
2. К.А.Андрианов, Ш.В.Пичхадзе, В.В.Комарова, Ц.Н.Вардосанидзе, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 833 (1962).
3. А.В.Маляренко, А.Л.Суворов, "Элементоорганические мономеры и олигомеры", труды института химии УФАИ СССР, г.Свердловск, 1968 г., вып. 15, стр. 43.
4. А.Л.Суворов, А.В.Маляренко, Л.И.Кватер, С.С.Спаский
"Kinetics and mechanism of polyreactions", International symposium on macromolecular chemistry, vol.5, Budapest, 1969, p.479.
5. Г.В.Королев "Пластмассы", № 3, 51 (1963).
6. Справочник химика, том III, "Химия", М.-Л., 1964, стр.956.

Investigation of Rearrangement in a Number
of Titanosiloxanes. I. The Kinetics of the
Disproportionation Reaction of Alkoxytita-
noarylenesiloxanes

A.L.Suvorov, A.V.Malyarenko, S.S.Spasky
Institute of Chemistry, Ural Branch, A.S.
of the U.S.S.R., Sverdlovsk

Received October 25, 1970

S u m m a r y

The kinetics of the disproportionation reaction of alkoxytitanooarylenesiloxanes (see Eq.(1) in the Russian text) was investigated considering the structure. Reaction in the solution of o-xylene was followed using the infra-red spectroscopy techniques with the detection of changes in optical density of the absorption band region of $925 - 935 \text{ cm}^{-1}$, which is characteristic for the bond Ti-O-Si. In the concentration interval of 0.01 to 0.14 mol/l the optical density of this band follows the Lambert-Beer law (see Fig. 1).

The experimental picture of the intensity change of the absorption band at 935 cm^{-1} on heating the solution of n-bis(tributoxytitanoxydimethylsilyl)benzene in isothermal conditions (100°C) is shown in Fig. 2. The typical kinetic curve represented as the time dependence of the optical density is shown in Fig. 3. An example of the calculation of the rate constant is given in Table 1.

The kinetics of the disproportionation reaction of n-bis(tributoxytitanoxydimethylsilyl)benzene was investigated by using the infra-red spectroscopy method while the thermometric method was used as well. Table 2 gives the comparison of the results of the kinetic measurements obtained by the infra-red spectroscopy and thermometric methods.

In the investigated interval of temperatures the disproportionation reaction is described by the Arrhenius equation (see Fig. 4). Table 3 presents the results of kinetic measu-

rements for the oligomers having the general formula II.

The relationship between the logarithms of the rate constant of the disproportionation reaction and steric constants E_s° of alkyl groups at the atom of titanium is described by the equation $\log k = \log k_0 + \delta E_s^\circ$.

The correlation parameters for the oligomers II ($\text{Ar-C}_6\text{H}_4-$; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 -n, C_4H_9 -n, C_4H_9 -i) have been collected in Table 4. It is interesting to note that this correlation is common for all the investigated compounds independently on the nature of the arylene group (see Fig. 5, Table 5).

The $\text{RO/Ti-OSi} (\alpha)$ ratio in the alkoxytitanoarylenesiloxane molecule greatly influences the rate of the disproportionation reaction (see Table 6). The empirical equation $k = 0.0008 \alpha^4$ gives the approximate dependence of the rate constant on α . In Fig. 6 the relative rate constants are plotted as a function of the parameter α .

The data obtained show that the rate constant of the disproportionation reaction in the solution of o-xylene essentially depends on the steric effects of the substituents at the atom of titanium as well as on the ratio of the alkoxy groups to the Ti-O-Si bonds in a molecule. The rate of the process in the reaction series investigated does not depend on the inductive effects of the substituents and on the nature of the arylene groups in the basic chain of oligomer.

УДК 541.65 + 543.45 + 547.31 + 547.538 + 547.6
МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕФРАКЦИЯ И ЭФФЕКТЫ СТРОЕНИЯ
VI. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СОПРЯЖЕНИЯ В
НЕНАСЫЩЕННЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ И МНОГОЯДЕРНЫХ АРОМАТИ-
ЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ НА ОСНОВЕ ЭКЗАЛЬТАЦИЙ РЕФРАКЦИИ

Б.А.Зайцев

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР.
Ленинград, В-4, В.О., Большой пр. 31.

Поступило 7 ноября 1970 г.

Обнаружены линейные корреляции между экзальтациями молекулярной рефракции и числом сопряжённых связей в углеводородах, не имеющих пространственных препятствий сопряжению. На основе полученных зависимостей предложена классификация углеводородов по эффективности сопряжения: наиболее эффективно сопряжение реализуется в полиенах (транс), полиинах, хиноидных структурах, кумуленах и структурах смешанного типа; в ароматических соединениях, соединённых с ненасыщенными группами в пара или транс положении, аценах и других конденсированных ароматических системах сопряжение между частями менее эффективно. Для углеводородов, имеющих пространственные затруднения сопряжению, разработан метод количественной оценки эффективности сопряжения и угла поворота между частями системы.

По мере того, как возрастает интерес к синтезу и изучению свойств различных полисопряжённых систем, возникает необходимость количественно определить такие параметры сопряжённой системы, как например, энергия и эффективность сопряжения, длина сопряжённого блока, копланарность и т.д. Эти параметры обычно оцениваются по термохимическим отклонениям от аддитивности, некоторым физическим свойствам (напр., электронные спектры погло-

щения, спектры люминесценции, дипольные моменты) и данным о реакционной способности сопряжённых углеводородов.

Известно, что отклонения от аддитивности молекулярной рефракции (оптические экзальтации) характерны для сопряжённых систем^{1/}; они особенно велики для соединений имеющих развитую систему сопряжённых кратных связей^{2-4/}. Однако, ознакомление с работами и монографиями, в которых рассматриваются характеристики сопряжения в ненасыщенных алифатических и многоядерных ароматических углеводородах, показывает, что это свойство сопряжённых молекул в настоящее время обычно не принимает во внимание.

Опираясь на результаты наших предыдущих работ^{5-8/}, в которых было показано наличие количественной связи между экзальтациями и некоторыми характеристиками сопряжения, можно было ожидать, что применение экзальтаций при исследовании эффектов в полисопряжённых системах также окажется полезным. Ранее нами отмечено, что существующие способы оценки экзальтаций являются довольно грубыми, т.к. рефракционные константы, входящие в известные аддитивные схемы, содержат переменные вклады, которые обусловлены взаимным влиянием атомов в молекуле^{9-11/}. Поэтому в данной работе для расчёта экзальтаций ΔR_D° были использованы полученные недавно^{9-10/} новые значения констант углерода R_{DC}° (2,573), водорода R_{DH}° (1,034), инкремента двойной связи R_{Df}° (1,37) и инкремента тройной связи R_{Df}° (1,61), которые свободны от вкладов, вызывающих неаддитивность рефракций.

Экзальтация ΔR_D° рассматривается в качестве рефрактометрической оценки суммарного взаимодействия между π -связями сопряжённой системы, а также между π -системой молекулы и её σ -электронным остовом. Действительно, ведь она представляет собой разность рефракций, рассчитанных по формуле Лорентц-Лоренца для двух структур: реальной сопряжённой молекулы ($R_{D\text{набл.}}$) и гипотетической молекулы, изображаемой классической структурно-химической формулой ($R_{D\text{адд.}}$).

В таблицах 1-3 приведены рефракции и экзальтации

различных сопряжённых углеводородов. Как видно из таблиц, по мере увеличения числа сопряжённых связей в системе экзальтация растёт и достигает многих десятков см³ на моль для высокосопряжённых систем. Наглядное представление о том, как изменяется экзальтация от числа сопряжённых связей в молекуле (n), можно получить при рассмотрении рис. 1. Очевидно, что структурное разнообразие соединений не позволяет ожидать общей зависимости экзальтаций от числа связей. Рассматриваемые соединения по величине экзальтации разделяются на три группы. К первой группе (табл. 1, корреляционная прямая 1) относятся углеводороды, которые представляют собой системы двойных (транс) и (или) тройных связей, а также структуры хиноидного и, вероятно, кумуленового типа. Отсутствие стерических затруднений сопряжению^{х)} является характерной особенностью соединений этой группы. Поскольку угол наклона корреляционной прямой, полученной для первой группы, является максимальным, то можно полагать, что сопряжение между ненасыщенными группами, которые соединены подобным образом, является наиболее эффективным. Линейную корреляцию (коэффициент корреляции $r = 0,996$, наклон прямой $p = 1,260$, стандартное отклонение точек от прямой $s = 1$ и число соединений в корреляции $m = 25$) можно использовать для предсказания экзальтаций (рефракций) других представителей этой группы, а, следовательно, и для оценок эффективности сопряжения на этой основе.

$$\Delta R_D^0 = 1,260n - 1,62 \quad , \quad (1)$$

где n - число связей в сопряжённой части молекулы.

$$R_D \text{ теор.} = R_D^0 \text{ адд. ат.} + \Delta R_D^0 = R_D^0 \text{ адд. ат.} + 1,26n - 1,62 \quad (2)$$



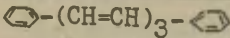
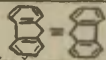
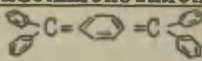
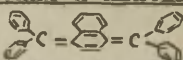
- х) За исключением тетрафенил- p -хинодиметана и тетрафенил - α -нафтохинодиметана, в которых концевые фенильные ядра не могут располагаться в одной плоскости с остальной частью молекулы.

Таблица 1.

Рефракции и экзальтации некоторых сопряжённых углеводородов.

№ п/п	Соединение	n	R_D^{20} набл.	Ссылки	$R_{agg. ат.}^{0 \text{ КК}}$	ΔR_D^0
1	2	3	4	5	6	7
1.	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (этилен)	1	10,97 ^x	12	10,652	(0)
2.	$\text{CH}\equiv\text{CH}$ (ацетилен)	1	9,30 ^x	12	8,824	(0)
3.	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ (аллен)	2	15,3	13	14,595	0,79
4.	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$ (пентадиен-1,2)	2	24,937	14	23,877	1,06
5.	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (пентадиен-2,3)	2	25,238	14	23,877	1,361
6.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (бутадиен-1,3)	3	21,107	14	19,236	1,871
7.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (пентадиен-1,3(транс))	3	26,03	15	23,877	2,15
8.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$ (гексадиен-1,3)	3	30,59	15	28,518	2,07
9.	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (гексатриен-2,3,4)	3	30,11	16	27,820	2,29
10.	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (пентен-3, ин-1(транс))	3	23,854	17	22,049	1,80
11.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ (пентен-1, ин-3)	3	23,984	17	22,049	1,92
12.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$ (гексен-1, ин-3)	3	28,864	18	26,690	2,17
13.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7$ (гептен-1, ин-3)	3	33,409	19	31,331	2,08
14.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (нонен-1, ин-3)	3	43,08	20	40,613	2,40
15.	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (бутадиин)	4	17,88	21	15,580	2,30
16.	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ (пентадиин-1,3)	4	23,04	22	20,221	2,82

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
17.	$C_2H_5-C\equiv C-C\equiv C-C_2H_5$ (октадиин-3,5)	4	37,60	23	34,144	3,46
18.	$CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$ (гексатриен-1,3,5)	5	32,73	21	27,820	4,91
19.	$CH_2=CH-C\equiv C-CH=CH_2$ (гексалиен-1,5,ин-3)	5	30,73	24	25,992	4,74
20.	$CH_2=CH-CH=CH-C\equiv C-CH=CH_2$ (октатриен-1,3,7,ин-5)	7	42,05	25	34,576	7,47
21.	$CH_2=CH-C\equiv C-C\equiv C-CH=CH_2$ (октадиен-1,7,лиин-3,5)	8	41,38	26	32,748	8,63
22.	 (1,4-дифенилбутадиен-1,3)	17	83,45	27	66,604	16,85
23.	 (ацеплейапилен)	19	84,4 ^{xxx}	28	62,468	22,0
24.	 (1,6-дифенилгексатриен-1,3,5)	19	101,4	4	75,188	26,2
25.	 (дибифениленэтилен)	31	139,5 ^{xxx}	29	101,25	38,3
26.	 (тетрафенил-п-хинолиметан)	36	182 ^{xxx}	29	129,07	53,0
27.	 (тетрафенил-α-нафтохино- диметан)	41	183 ^{xxx}	29	144,17	39,0

x) Значения рефракций этилена и ацетилен, определённые в газовой фазе, повидимому, завышены.

xx) Верхний индекс "о" введён для того, чтобы отличить новые значения рефракций и экзальтаций от значений, рассчитанных посредством прежних аддитивных схем.

xxx) Для определения рефракции были использованы растворы вещества в бензоле.

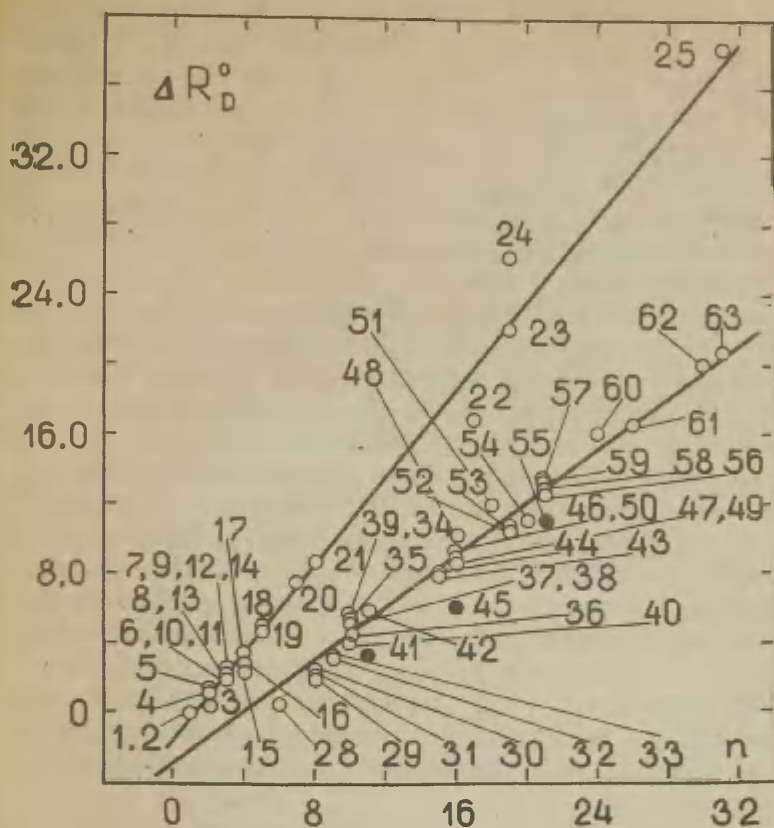


Рис. 1.

Зависимость экзальтации молекулярной рефракции от числа связей в сопряжённой системе. Номера точек на рисунке соответствуют порядковым номерам в таблицах 1-3.

Ко второй группе сопряжённых углеводов (табл.2, рис.1, корреляционная прямая 2) относятся системы, построенные либо из ароматических колец, связанных с ненасыщенными группами (стирол, фенилацетилен, п-дивинилбензол, транс-стильбен, толан и т.п.), либо из конденсированных ароматических колец (антрацен, нафтацен, коронен и т.д.). Очевидно, что соединения, входящие в состав этой группы, свободны от сколько-нибудь значительных препятствий сопряжению: ненасыщенные группы присоединены к бензольным ядрам в пара или транс положении, а конденсированные ароматические соединения представляют собой, как правило, плоские структуры. Небольшие положительные отклонения от прямой наблюдаются для соединений, в которых бензольные ядра соединены с системой, состоящей из нескольких двойных или тройных связей (соед.34,35,39), что сближает эти соединения с соединениями первой группы. Отрицательные отклонения наблюдаются у нафталиновых структур, соединённых с ароматическими кольцами в β -положении (соед.80,81), а также в 9,10-дифенилантраcene, что может быть связано с меньшей эффективностью сопряжения заместителей, находящихся в β - или мезо-положении и с возможностью поворота ароматических структур вокруг связи $C_{ар.} - C_{ар.}$. Нарушением копланарности можно объяснить^{30/} небольшое отклонение для 3,4-бензофенантрена (соед.56) и значительное отклонение для трифенилена (соед.55).

В целом, однако, обнаруживается, что, несмотря на различие в строении соединений, входящих в эту группу, и упрощённость самого метода сравнения^{х)}, точки, соответствующие экзальтациям большинства соединений, удивительно хорошо ложатся на корреляционную прямую. Это, повидимому, связано с отсутствием серьёзных пространственных взаимодействий между находящимися в сопряжении частями рассматриваемых молекул. Очевидные отклонения от прямой для некоторых молекул характеризуют чувствительность

х) Связи считаются равноценными в отношении сопряжения.

Таблица 2.

Рефракции и характеристики сопряжения некоторых ненасыщенных ароматических и многоядерных углеводородов.






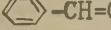

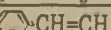


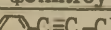
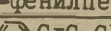


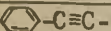
№ п/п	Соединение	$n_D^{20^\circ}$ набл.		Ссылки	$n_D^{20^\circ}$ орг. ат.	$\Delta n_D^{20^\circ}$ (xx)	ϵ (xxx)
1	2	3	4	5	6	7	8
28.	 (бензол)	6	26,18	31	25,75	0,43	2,000
29.	 -CH=CH ₂ (стирол)	8	36,44	31	34,34	2,10	2,424
30.	 -C≡CH (фенилацетилен)	8	34,97	32	32,51	2,46	-
31.	 -C≡C-C ₂ H ₅ (1-фенилбутин-1)	8	44,08	23	41,79	2,29	-
32.	 -CH=C=CH ₂ (фенилаллен)	9	41,43	33	38,28	3,15	-
33.	 -CH=C=CH-CH ₃ (1-фенилбутадиен-1,2)	9	46,22	34	42,92	3,30	-
34.	 -CH=CH-CH=CH ₂ (1-фенилбутадиен-1,3 (транс))	10	48,4	21	42,92	5,5	2,932
35.	 -CH=CH-CH=CH-CH ₃ (1-фенилпентадиен-1,3)	10	52,90	35	47,56	5,34	-
36.	CH ₂ =CH-  -CH=CH ₂ (п-дивинилбензол)	10	47,37	36	42,92	4,45	2,857
37.	 -CH=CH-C≡CH (1-фенилбутин-1, ин-3)	10	46,24	25	41,09	5,15	-
38.	 -C≡C-CH=CH-CH ₃ (1-фенилпентен-3, ин-1)	10	50,83	23	45,73	5,10	-
39.	 -C≡C-CH=CH-C ₂ H ₅ (1-фенилгексен-3, ин-1)	10	55,90	23	50,37	5,53	-
40.	 (о-метилнитробензол)	10	43,60	50	39,26	4,34	-
41.	 (нафталин)	11	44,1 44,02	37,31 38	40,85	3,25	3,683
42.	 -C≡C-C≡CH (1-фенилбутадиин-1,3)	11	45,13	25	39,26	5,87	-

Таблица 2 (продолжение)

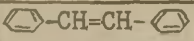
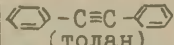



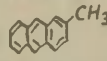


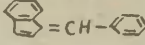


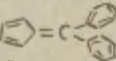









1	2	3	4	5	6	7	8
43.	 (стильбен (транс))	15	65,60 66,4 65,8	39 40 41	58,02	7,9	4,877
44.	 (толан)	15	64,8 64,1 64,1	42 40 43	56,19	8,1	-
45.	 (фенантрен)	16	62,3 62,1 61,44 62,44	44,45 46 38 47	55,95	6,1	5,448
46.	 (антрацен)	16	65,4 65,0 63,88 67,3	44 46 38 47	55,95	9,2	5,314
47.	 (1-метилантрацен)	16	69,3	46	60,59	8,7	-
48.	 (2-метилантрацен)	16	70,7	46	60,59	10,1	-
49.	 (9-метилантрацен)	16	69,3	46	60,59	8,7	-
50.	 (9-этилантрацен)	16	74,2	46	65,23	9,0	-
51.	 (бензилиденинден)	18	76,4	48	64,54	11,9	-
52.	 (пирен)	19	74,0 74,9	44,28 47	63,84	10,5	6,505
53.	 (флуорантен)	19	71,5 77,4 73,5 70,34	44 47 49 38	62,47	10,7	6,500
54.	 (дифенилфульвен)	20	84	48,29	73,12	11,0	-
55.	 (трифенилен)	21	82,5 81,5	47 49	71,05	11,0	7,274

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
56.	 (3,4-бензофенатрен)	21	83,5	49	71,05	12,5	7,187
57.	 (нафтацен)	21	81,4 87,2	44 47	71,05	13	6,930
58.	 (1,2-бензантрацен)	21	82,9 86,3 82,26	44 47 38	71,05	12,7	7,101
59.	 (хризен)	21	83,4 86,9 81,67	44 47 38	71,05	12,9	7,192
60.	 (перилен)	24	93,6	47	77,568	16,0	8,245
61.	 (1,2,5,6-добензантрацен)	26	104,2 101,22	44 38	86,15	16,5	8,881
62.	 (коронен)	30	107,2 118,9 104,58	44 47 38	90,60	20	10,572
63.	 (тетрабензонафталин)	31	122	49	101,25	20,7	-

х) Значение рефракции, определённое при температуре отличающейся от 20° , приведено к 20° путём введения поправки $-0,004 \text{ см}^3/\text{град}$. Рефракции твёрдых веществ определены в растворах.

хх) В том случае, если имеется несколько значений рефракции соединения, приводится среднее значение экзальтации молекулярной рефракции.

ххх) ϵ - теоретическая энергия сопряжения (резонанса), определяемая квантово-химическим расчётом по методу Хюккеля^{56/}.

экзальтаций к структурным особенностям соединений.

Существенно, что такие соединения как стирол, фенил-ацетилен, п-дивинилбензол, транс-стильбен, толан и т.п. оказываются на одной прямой с линейно и ангулярно конденсированными аценами (соед. 46-50, 57-59, 61-63) и другими многоядерными конденсированными системами, за исключением нафталина и фенантрена. Интересно отметить, что о-диэтинилбензол (табл. 2, соед. 40), как можно было ожидать,^{51/} не имеет пространственных затруднений сопряжению и соответствующая ему точка ложится на корреляционную прямую.

Рассмотренная зависимость также может представить интерес в практическом отношении для расчёта экзальтаций и рефракций широкого круга ненасыщенных ароматических и конденсированных ароматических систем:

$$\Delta R_D^{\circ} = 0,752 n - 3,05 \quad (3)$$

$$R_{D \text{ теор.}} = R_{D \text{ адд. ат.}}^{\circ} + \Delta R_D^{\circ} = R_{D \text{ адд. ат.}}^{\circ} + 0,752 n - 3,05 \quad (4)$$

Коэффициент корреляции $r = 0,990$; наклон прямой $p = 0,752$; стандартное отклонение $S = 0,8$; число соединений в корреляции $m = 39$.

Таким образом, можно полагать, что корреляционные прямые 1 и 2 указывают на границы области высокоэффективного сопряжения. Тогда обширный круг сопряжённых соединений, строение которых представляет собой комбинацию частей молекул, относящихся к рассмотренным двум группам, должен принадлежать к области между этими прямыми.

Третью группу составляет обширный круг соединений, в которых способные к сопряжению группы по каким-либо причинам не располагаются в одной плоскости и, следовательно, могут быть только частично сопряжены. Это α , α и α , β (цис) дизамещённые этилена, орто-производные бензола, α -производные нафталина, мезо-производные антрацена, дифенил, терфенил, полифенилены и многие другие. Очевидно, что для этой группы не существует общей линейной зависимости экзальтаций от числа связей в молекуле.

Однако из этого ещё не следует, что для некоторых представителей третьей группы, близких между собой по степени пространственных препятствий сопряжению, нельзя получить хороших частных корреляций. Подробное рассмотрение экзальтаций углеводов этой группы предполагается осуществить в отдельном сообщении.

Можно показать, что применение зависимостей (1)–(3) не ограничивается предсказанием экзальтаций и рефракций соединений, свободных от пространственных препятствий сопряжению. На их основе может быть предложен простой метод количественной оценки эффективности сопряжения, E_R между частями сопряжённой системы. Действительно, корреляции (1)–(3) дают возможность рассчитать максимальное значение экзальтации $\Delta R_D^{\circ \text{ макс.}}$, отвечающее плоской конформации молекулы. Тогда отношение значения экзальтации, наблюдаемого для стерически затруднённой сопряжённой системы $\Delta R_D^{\circ \text{ набл.}}$, к максимальному значению $\Delta R_D^{\circ \text{ макс.}}$ является количественной характеристикой эффективности сопряжения, которую можно выразить в % :

$$E_R = \frac{\Delta R_D^{\circ \text{ набл.}}}{\Delta R_D^{\circ \text{ макс.}}} 100 \quad (5)$$

При этом потерю сопряжения P_C за счёт некопланарного расположения групп в молекуле или, иными словами, меру стерических препятствий сопряжению можно определить по формуле^{x)} :

$$P_C = \frac{\Delta R_D^{\circ \text{ макс.}} - \Delta R_D^{\circ \text{ набл.}}}{\Delta R_D^{\circ \text{ макс.}}} 100 \quad (5')$$

На основе экзальтаций можно также количественно оценить копланарность частей молекулы, т.е. угол поворота между плоскостями, в которых располагаются способные к сопряжению группы в молекуле. Угол поворота может быть определён, исходя из следующих соображений. Так как сопряжённая молекула с плоской конформацией

x) Ср. 52, 53/

($\theta = 0^\circ$) имеет максимально возможную экзальтацию, ΔR_D° макс. (максимальное сопряжение между рассматриваемыми группами в молекуле), а молекула с ортогональной конформацией ($\theta = 90^\circ$) имеет минимальную экзальтацию ΔR_D° мин.^{х)} (отсутствие сопряжения между группами), то разность экзальтаций ΔR_D° макс. - ΔR_D° мин. соответствует разности углов поворота указанных конформаций, т.е. 90° . Тогда разность ΔR_D° набл. - ΔR_D° мин. отвечает искомому углу поворота θ хх) :

$$\cos^2 \theta \approx \frac{\Delta R^\circ_{\text{набл.}} - \Delta R^\circ_{\text{мин. (адд.)}}}{\Delta R^\circ_{\text{макс.}} - \Delta R^\circ_{\text{мин. (адд.)}}} = \frac{\Delta \Delta R^\circ_{\text{набл.}}}{\Delta \Delta R^\circ_{\text{макс.}}}, \quad (6)$$

где $\Delta \Delta R^\circ_{\text{набл.}}$ и $\Delta \Delta R^\circ_{\text{макс.}}$ - представляют собой рефрактометрическую оценку наблюдаемого и максимально возможного сопряжения между частями системы.

Следовательно, для количественной оценки угла поворота между группами в сопряжённых углеводородах необходимо измерить только величину рефракции (экзальтации) исследуемого соединения, т.к. максимальное и минимальное значения экзальтации углеводородов могут быть рассчитаны.

В таблице 3 приведены рефракции и характеристики сопряжения некоторых ароматических соединений, в которых, как полагают, имеет место значительное нарушение копланарности частей. Как видно из таблицы, углы поворота между группами по связи $C_{ар.} - C_{ар.}$ в дифениле, его мета-замещённых производных, в пара-терфениле и α -производных нафталина равны примерно $52 \pm 4^\circ$. Наличие

- х) Анализ экзальтаций сопряжённых систем, в которых имеются группы, прерывающие сопряжение между частями (напр., метиленовые группы), показывает, что экзальтация таких систем является аддитивной величиной, т.е. она равна сумме экзальтаций составных частей системы.
- хх) Точнее, сопряжение изменяется пропорционально квадрату косинуса угла поворота^{54, 55/}.

Таблица 3.

Рефракции и характеристики сопряжения некоторых углеводородов, имеющих пространственные затруднения сопряжению.

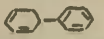
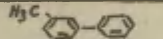
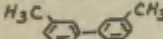
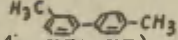
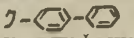
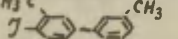
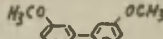
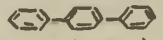
Р п/п	Соединение	n	R_D^{20}	Ссылки	$R_D^{20, \text{экст}}$	$\Delta R_D^{\text{набл}}$	$\Delta R_D^{\text{макс}}$	$\Delta R_D^{\text{мин}}$	$\theta_{\text{жзжл}}$	$\theta_{\text{литерат}}$	$E_R, \%$	$\epsilon, \text{Å}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
64.	 (дифенил)	13	52,1 ^{x)} 52,2 52,4 52,03	37 57 38	49,44	2,8	6,7	0,86	54°	20 ^{62/} 45 ^{55/}	41,8	4,383
65.	 (3-метилдифенил)	13	57,1	58	54,08	3,0	7,0	1,13	56°	-	40,0	-
66.	 (3,3'-дитолил)	13	62,33	59	58,72	3,61	7,2	1,40	52°	-	50,1	-
67.	 (3,4'-дитолил)	13	62,2	70	58,72	3,5	7,2	1,40	53°	-	48,6	-
68.	 (4-иоддифенил)	13	65,2	60	62,4	2,8	6,7	0,90	54°	-	50,1	-
69.	 (4-иод-3,3'-дитолил)	13	76,0	60	71,6	4,4	7,2	1,40	44°	-	61,1	-
70.	 (3,3'-дианизил)	13	66,5	60	62,2	4,3	8,2	1,50	49°	-	52,4	-
71.	 (п-терфенил)	20	79,9	61	73,12	6,8	12,0	1,30	44°	20 ^{61/}	56,7	6,772

Таблица 3 (продолжение)

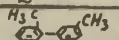
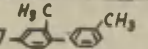
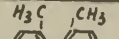
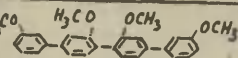







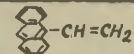
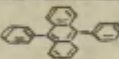

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
72.	 (2,3'-ДИТОЛИЛ)	13	61,27	59	58,72	2,55	7,2	1,40	64°	58 ⁷¹ /	35,4	-
73.	 (4-ИОД-2,2'-ДИТОЛИЛ)	13	73,5	60	71,6	199	7,2	1,40	73°	-	26,4	-
74.	 (2,2'-ДИТОЛИЛ)	13	60,36	25	58,72	1,64	7,2	1,40	78°	70 ⁷¹ /	22,8	-
75.	 (кватеранил)	27	132,0	60	122,4	9,6	14,1	8,6	65°	-	47,3	-
76.	 (1-ФЕНИЛНАФТАЛИН)	18	71,3	62	64,54	6,8	10,5	3,66	47°	50 ^{±6} 62/	64,8	-
77.	 (1-ВИНИЛНАФТАЛИН)	13	53,65	25	49,44	4,22	6,7	3,23	57°	-	63,0	4,129
78.	 (1-ЭТИНИЛНАФТАЛИН)	13	51,90	63	47,61	4,29	6,7	3,23	56°	-	64,0	-
79.	 (1,1'-ДИНАФТИЛ)	23	89,0 ^x 90,5 86,81	61 38	79,64	9,4	14,3	6,46	52°	48 ⁶¹ /	65,7	-
80.	 (2-ФЕНИЛНАФТАЛИН)	18	73,8	62	64,54	9,3	10,5	3,66	24°	20 ⁶² /	88,6	-

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
81.	 (2,2'-динафтил)	23	92,5	61	79,64	12,9	14,3	6,46	25°	0 ⁶¹ /	90,2	-
82.	 (9-фенилантрацен)	23	94,0	62	79,64	14,4	14,3	9,6	~0°	67 ⁶² /	100	-
83.	 (9-винилантрацен)	18	77,6	64	65,54	12,1	10,5	9,2	~0°	60 ⁶⁴ /	100	5,789
84.	 (9,10-дифенилантрацен)	30	121,9	62	103,32	18,6	19,5	10,1	18°	67 ⁶² /	78,5	10,3 ⁶⁵
85.	 (9,9'-биантрил)	33	132,0 ^x) 134 129,18	62 38	109,84	22	21,8	18,4	~0°	70 ⁶² /	100	11,2 ⁶⁵

х) Усреднённое значение рефракции.

xx) Δn_D° макс. вычислено по уравнению (3). Для расчёта Δn° макс. метил- и метокси-замещённых производных ароматических углеводородов к значению экзальтации, определённому по уравнению (3), прибавляли величину вклада, обусловленного взаимодействием метильной (метокси) группы с ароматической системой^{66,67}.

xxx) Экзальтация Δn_D° мин. вычислена посредством суммирования экзальтаций составных частей молекулы, например: Δn° мин. дифенил = $2 \Delta n^{\circ}$ бензол = $2 \cdot 0,43 = 0,86$ см³/моль
 Δn° мин. биантрил = $2 \Delta n^{\circ}$ антрацен = $2 \cdot 9,2 = 18,4$ см³/моль.

орто-заместителей (метил, метокси-группа) в дифениле или терфениле (табл. 3, соед. 72-75) приводит к увеличению угла поворота на $15-20^\circ$, но сопряжение между частями системы является всё ещё довольно значительным. Однако, вопреки ожиданию и литературным данным^{62/}, в мезо (9,10) производных антрацена (табл. 3, соед. 82-85) угол поворота между заместителем (фенил, винил, антранил) и антраценовой частью молекулы близок к нулю, а ϵ_R равна 100% Бергман, Лефевр и сотр.^{62/} получили для этих соединений угол $\theta = 70 \pm 6^\circ$ посредством комбинированного использования молекулярных констант Керра и экзальтаций рефракции. Расхождение может быть отчасти связано с тем, что при расчёте экзальтаций производных антрацена авторы использовали значение рефракции антрацена (67,3), которое, по всей вероятности, является завышенным^{х)}. Конечно, данные о рефракциях соединений, которые приведены в таблицах, имеют различную погрешность, связанную как с тщательностью очистки вещества, так и с точностью определения показателя преломления и плотности. Поэтому рефракции, экзальтации и выводимые из них характеристики для некоторых соединений, вероятно, нуждаются в уточнении.

Далее представляется естественным рассмотреть вопрос о том, имеется ли связь между экзальтацией Δn_D и энергией сопряжения (резонанса) ϵ , которая определяется по методу Хюккеля (см. напр., 67, 68/) и, как было показано (см. напр., 68/) является пропорциональной термохимическим отклонениям от аддитивности. Сопоставление Δn_D и ϵ тем более интересно, что обе характеристики близки по смыслу, т.к. они являются отклонениями от аддитивности, вызванными сопряжением.

х) По данным^{44, 46, 38/} среднее значение $n_D^{20} \approx 64,8 \text{ см}^3/\text{моль}$. Из рефракций метилантраценов^{46/} (табл. 2, соед. 47-49) также может быть выведено значение $n_D^{20} \approx = n_D^{20} \text{ C}_6\text{H}_5 - n_D \text{ CH}_3 = 69,77$ (средн. значение) - $- 4,64 = 65,13 \text{ см}^3/\text{моль}$. Из рефракции 9-этилантрацена^{46/} можно аналогичным способом получить $n_D^{20} \approx 64,9 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Прежде всего, обращает на себя внимание тот факт, что между ξ и n (общим числом связей в молекуле) наблюдается превосходная линейная корреляция вне зависимости от того, имеются ли в молекулах пространственные препятствия сопряжению или нет^{68/}. Так например, на одной и той же корреляционной прямой находятся точки для стирола, стильбена и дифенила, *p*-терфенила; антрацена, нафтацена и α -винилнафталина, тетрафенилэтилена^{68,69/}. Поэтому не вызывает удивления, что хорошие линейные корреляции между ΔH_D° и ξ (табл. 2-3) наблюдаются только для соединений, свободных от пространственных препятствий сопряжению, причём на одну прямую ложатся точки для соединений полиенового типа (этилен, бутadiен, гексатриен-1,3,5 (транс), 1,6-дифенилгексатриен-1,3,5 (транс) и бифениленэтилен)/ $r = 0,99$; $p = 3,725$; $m = 5$), а на другую прямую ложатся точки для ненасыщенных ароматических и многоядерных соединений (стирол, стильбен, антрацен, нафтацен и т.п. (см. табл. 2))/ $r = 0,985$; $p = 2,088$; $m = 13$ /. Весьма значительные отрицательные отклонения наблюдаются для обычных систем, имеющих пространственные затруднения сопряжению (табл. 3), а также для нафталина, фенантрена и трифенилена.

Таким образом, квантово-химическая энергия резонанса ξ ни в какой мере не может служить характеристикой сопряжения для соединений, имеющих пространственные затруднения сопряжению. Она может показывать только примерную величину интенсивности сопряжения, которое возникало бы в том случае, если бы все части стерически затруднённой системы располагались в одной плоскости.

Литература

1. Б.В.Иоффе.Рефрактометрические методы химии,гл. 4, Л.,1960.
2. Я.К.Сыркин,М.Е.Дяткина.Химическая связь и строение молекул,М.-Л.,1946.
3. М.В.Волькенштейн,Вестник Ленинградского университета, №5,3 (1948).
4. М.В.Волькенштейн.Строение и физические свойства молекул,М.-Л.,1955.
5. Б.А.Зайцев,Реакционная способность органических соединений,4, вып.2(12),354 (1967).
6. Б.А.Зайцев,там же,4, вып.4(14),726 (1967).
7. Б.А.Зайцев,Высокомолек. соедин.,A9,2343 (1967).
8. Б.А.Зайцев.Диссертация,Л.,1968.Фонд института высокомолекулярных соединений АН СССР.
9. Б.А.Зайцев,Реакционная способность органических соединений,6, вып.2(20),398 (1969).
- 10.Б.А.Зайцев,там же,6, вып.2(20),414 (1969).
- 11.Б.А.Зайцев.Тезисы докладов 16 научной конференции Института высокомолекулярных соединений АН СССР, стр. 15,изд. "Наука",1970.
- 12.J.Grange,H.Fousse,Cahiers de physique,15,N 128,183(1961)
13. A.V.Grosse,C.B.Linn,J.Amer.Chem.Soc.,61,751 (1939).
- 14.J.Timmermans.Physico-chemical constants of pure organic compounds,vol. 2,Amsterdam,London,N.Y.,1965.
- 15.R.R.Dreisbach.Physical Properties of Organic Compounds, vol. 2,Amer.Chem.Soc.,D.C.,1959.
- 16.G.Egloff.Physical Constants of Hydrocarbons,vol. 5,N.Y.,
- 17.Dictionary of Organic Compounds,vol.4,p.2637,London,1965.
- 18.ibid,vol. 3,p. 1616,London, 1965.
- 19.ibid,vol. 3,p. 1582.
- 20.ibid,vol. 4,p. 2528.
- 21.Handbook of Chemistry and Physics,45 ed.,The Chem.Bubber Co.,1964.
- 22.Dictionary of Organic Compounds,vol.4,p.2622.

23. В. Д. Яснопольский. Физико-химические константы органических соединений с ацетиленовой связью, Баку, 1966, с. 29.
24. Там же, стр. 66.
25. S. W. Ferris. Handbook of Hydrocarbons, Acad. Press, Inc., N.Y., 1955.
26. H. Meister, Ber., 96, 1688 (1963).
27. J. Smedley, J. Chem. Soc., 93, 372 (1908).
28. D. A. Pitt, A. J. Petro, C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5633 (1957).
29. E. D. Bergman, E. Fischer, J. H. Jaffe, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3230 (1953).
30. E. Clar. Polycyclic Hydrocarbons, vol. 1, Ch. 16, p. 126, Acad. Press, 1964.
31. В. Н. Dreisbach. Physical Properties of Organic Compounds, vol. 1, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1955.
32. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Я. Кушноров, Высокомолек. соед., А9, 45 (1967).
33. М. М. Gaudemar, Compt. rend., 232, 1945 (1951).
34. F. Acree, jr, F. B. LaForge, J. Org. Chem., 4, 569 (1939).
35. Справочник химика, Т. 4, изд. "Химия", М.-Л., 1965.
36. Г. С. Колесников. Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений, М., 1960.
37. K. v. Auwers, A. Frühling, Ann., 422, 192 (1921).
38. H. G. Davis, S. Gottlieb, Fuel, 42, 37 (1963).
39. K. v. Auwers, H. Kraul, Ann., 443, 181 (1925).
40. C. P. Smyth, R. W. Dornte, J. Amer. Chem. Soc., 53, 1296 (1931).
41. K. B. Everard, L. Kumar, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., 1951, 2807.
42. R. J. W. Le Fèvre, B. J. Orr, G. L. D. Ritchie, J. Chem. Soc., 1966B, 281.
43. K. v. Auwers, F. Bergman, Ann., 476, 272 (1929).
44. J. Schuyer, L. Blom, D. W. Krevelen, Trans. Faraday Soc., 49, 1391 (1953).
45. B. J. W. Le Fèvre, A. J. Williams, J. Chem. Soc., 1964, 562.
46. F. Krollpfeiffer, Ann., 430, 161 (1923).
47. R. J. W. Le Fèvre, K. M. S. Sundaram, J. Chem. Soc., 1963, 4442.
48. E. D. Bergman, E. Fischer, Bull. Soc. Chim. France, 1950, 1084.

49. E. D. Bergman, E. Fischer, B. Pullman, J. chim. Phys., 48, 356 (1951)
50. G. Egloff. Physical constants of Hydrocarbons, vol. 3. N.Y., 1946, p. 259.
51. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Изд. Ростовского ун-та, 1966, стр. 346.
52. B. M. Webster, Rec. trav. chim., 26, 335 (1957).
53. J. Burgers, M. A. Hoefnagel, P. E. Verkade, H. Visser, B. M. Webster, ibid, 27, 491 (1958).
54. M. J. S. Dewar, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3345 (1952).
55. Л. И. Ингрехем. Гл. 11 в кн. "Пространственные эффекты в органической химии". М., ИЛ, 1960.
56. C. A. Coulson, A. Streitwieser. Dictionary of π -Electron Calculation. Pergamon Press, 1965.
57. H. G. Holland, R. J. W. Le Fèvre, J. Chem. Soc., 1950, 2166.
58. Dictionary of Organic Compounds, vol. 4, p. 2140, 1965.
59. G. Egloff. Physical constants of Hydrocarbons, vol. 3, p. 324, N.Y., 1946.
60. G. Klages, E. Klöpping, Z. Elektrochem., 57, 369 (1953).
61. R. J. W. Le Fèvre, A. Sundaram, K. M. S. Sundaram, J. Chem. Soc., 1963, 3180.
62. E. D. Bergman, M. Rabinovitz, M. J. Aroney, R. J. W. Le Fèvre, L. Radom, G. L. D. Ritchie, J. Chem. Soc., 1968 B, 1551.
63. D. Bertin, Ann. chim. (Paris), 8, 296 (1953).
64. R. J. W. Le Fèvre, L. Radom, G. L. D. Ritchie, J. Chem. Soc., 1968B775
65. A. Magnus, H. Hartmann, F. Becker, Z. phys. Chem., 197, 75 (1951)
66. Б. А. Зайцев, Реакционная способность органических соединений, 6, вып. 4 (22), 1023 (1969).
67. Э. Стрейтвизер. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. Изд. "Мир", 1965.
68. X. С. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации. Изд. "Наука", М., 1966, стр. 289.
69. X. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 30, 470 (1956).
70. Dictionary of Organic Compounds, vol. 2, p. 1153, 1965.
71. H. Suzuki, Bull. Soc. Chem. Japan, 32, 1340 (1959).

Molecular Refraction and Structural Effects.
VI. Quantitative Evaluation of the Degree of
Conjugation in Unsaturated Aliphatic and Mul-
tinuclear Aromatic Hydrocarbons on the Basis
of Refraction Exaltation

B.A.Zaitsev

Institute of High Molecular Compounds, A.S.
of the U.S.S.R., Leningrad

Received November 7, 1970

S u m m a r y

Exaltations of molecular refractions ΔR_D^0 of un-
saturated aliphatic and aromatic hydrocarbons with a well-
-developed system of conjugated bonds have been determined
by using a new system of additive refraction constants^{9,10}
(see Tables 1-3). For hydrocarbons free of steric inhibi-
tion of resonance a linear correlation was observed between
exaltation ΔR_D^0 and the total number n of bonds in a con-
jugated system (see Fig. 1, Eqs.(1), (3)).

On the basis of the dependencies established the classi-
fication of hydrocarbons, according to the degree of con-
jugation, has been suggested. The greatest degree of conju-
gation was observed in polyenes (trans), polyines, chinoi-
dal structures, cumulenes, and structures of a mixed type
(see Fig. 1, correlation line 1). The degree of conjugation
between the parts of a molecule is lower in aromatic com-
pounds combined with unsaturated groups in para- or trans-
-position, in acenes and other condensed aromatic systems
(see Fig. 1, correlation line 2). Linear correlations may
be used for calculating the refractions of conjugated hyd-
rocarbons (see Eqs. (2), (4)).

A method for quantitative evaluation of the degree of
conjugation (see Eq.(5)) and of the dihedral angle
(interplanar angle) between the aromatic ring planes (see
Eq.(6), Table 3) was worked out for hydrocarbons with ste-
ric inhibition of resonance (diphenyl, terphenyl, binaph-
thyl, bianthryl etc.).

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ПЕРЕМЕННЫМ АЛКОКСИ-РАДИКАЛОМ. ПРИМЕНЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА К ИЗУЧЕНИЮ ГИДРОЛИЗА АМИНОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Ф.К.Игнатьева, Я.И.Турьян, М.А.Коршунов

Краснодарский политехнический институт и Научно-исследовательский институт мономеров для синтетического каучука, Ярославль.

Поступило 15 ноября 1970 г.

Полярографически исследована кинетика щелочного гидролиза эфиров метакриловой кислоты с различными алкокси-радикалами (R), в том числе, содержащими атом азота в протонированном, непротонированном и четвертичном состояниях. Для бимолекулярных констант скорости реакции (взаимодействие с OH^- -ионами) найдена корреляция с индукционными константами заместителя σ_R^* . Эфиры с $R=CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ и $R=CH_2CH_2N^+HR'R''$ (R' и R'' -алкил) отклоняются от этой корреляции, что указывает на наличие в них неиндукционных влияний.

В случае протонированных форм аминокэфиров, по-видимому, существенным является эффект внутримолекулярной водородной связи, что подтверждается наличием корреляции

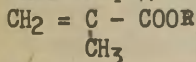
$$\Delta \lg k''(OH^-(NHR'R'')) - \sum \sigma_{R_i}^*.$$

Влияние непротонированной аминогруппы на скорость гидролиза является чисто индукционным; прямое азот-карбонильное взаимодействие в рассматриваемом случае не наблюдается.

В предыдущей работе [1] нами были исследованы полярографическим методом кинетика и механизм ряда эфиров метакриловой кислоты, содержащих аминогруппу в алкокси-радикале. Были определены бимолекулярные константы скорости щелочного гидролиза для непротонированной (k'_{OH^-}) и протонированной (k''_{OH^-}) форм эфира.

Величина k''_{OH^-} значительно превосходила k'_{OH^-} . Это различие в общем случае может быть вызвано тремя эффектами: сильным индукционным эффектом $N^+HR'R''$ -группы через цепь углеродных атомов ($\sigma^* = 5,3$), электростатическим эффектом положительного заряда на атоме азота и эффектом внутримолекулярной водородной связи. Предположение о влиянии водородной связи на скорость гидролиза протонированной формы эфира на примерах других аминоалкиловых эфиров высказывалось рядом авторов [2-4], однако, надежных доказательств этого не приводилось.

В настоящей работе сделана попытка путем применения корреляционного анализа разделить эти эффекты и количественно оценить их вклад в общее ускорение процесса гидролиза эфиров. С этой целью было исследовано влияние изменения алкокси-радикала на щелочной гидролиз эфиров общего вида



Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны эфиры метакриловой кислоты с различными алкокси-радикалами (см. табл. I). Соединения (III) - (XII) (табл. I) были получены каталитической переэтерификацией метилметакрилата соответствующими спиртами, соединение (XIII) - взаимодействием соединения (V) с иодистым метилом. Чистоту полученных соединений контролировали методом газожидкостной хроматографии. Реакцию гидролиза изучали при $25^{\circ} \pm 0,1$ и ионной силе 0,5 в водном буферном растворе (0,2-0,3M $(C_4H_9)_4N^+ OH^- + H_3PO_4$) в интервале pH 10-12,5 (в случае (XIII) pH = 8-12).

Мы установили, что на этом фоне исследованные нами эфиры дают хорошо выраженные полярографические волны (рис. I).

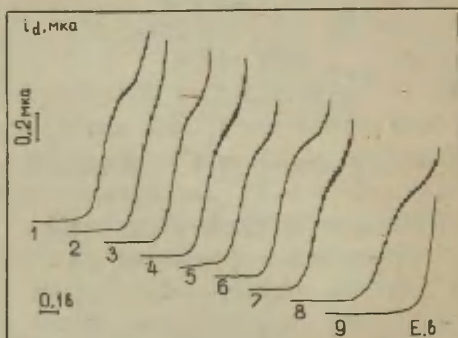


Рис. I. Полярографические волны метакрилатов с различными алкокси-радикалами: 1 - C_2H_5 ; 2 - CH_3 ; 3 - $CH_2CH_2OC_2H_5$; 4 - $CH_2CH_2OCH_3$; 5 - $CH_2C_6H_5$; 6 - CH_2CH_2Cl ; 7 - $CH_2C \equiv CH$; 8 - $CH_2CH_2N(CH_3)_3$. Фосфатный буферный раствор (кривая 9); $pH = 12,4$; начальный потенциал - 1,5 в.

Наблюдение за ходом реакции осуществляли при помощи электронного полярографа ОН-102 (Венгрия) по изменению во времени предельного тока (i_d), пропорционального концентрации эфира. Кинетические измерения проводили непосредственно в полярографической ячейке без отбора проб по методике, описанной ранее [1], соединение (XIII) при $pH = 8$ анализировали методом отбора проб. Полярограммы снимались в интервале потенциалов - 1,5 ÷ -2,3 в. (отн. н.к.э.) ($pH = 10-11$), кинетическая кривая при постоянном потенциале ($pH = 12-12,5$) записывалась при -1,90 ÷ 1,95 в. Капельный электрод имел характеристику: $m = 1,70$ мг/сек.; $t_1 = 2,5$ сек. при -1,80 в. В качестве анода использовали нормальный каломельный электрод, для которого агар-агаровый электролитический мостик готовили на $In(CH_3)_4NCl$. Измерение pH буферного раствора осуществляли при температуре опыта

(25°) на прецизионном рН-метре ОР-205 (Венгрия) при помощи стеклянного и каломельного электродов. Начальные концентрации эфира составляли $3 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Реакция гидролиза при $\text{pH} = \text{const}$ протекала по первому порядку по отношению к эфиру, о чем говорит соблюдение линейной зависимости $\lg i_d$ от времени (t) (рис. 2).

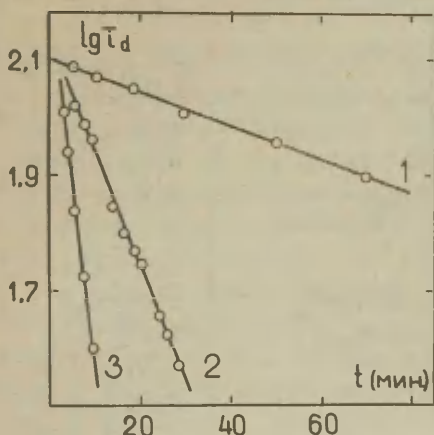


Рис.2. Зависимость $\lg i_d$ от времени (t) для гидролиза метоксиэтилметакрилата; pH: 1-II,15; 2-II,98; 3-II,49.

Из угловых коэффициентов прямых $\lg i_d - t$ находили экспериментальные константы скорости ($k_{\text{эксп.}}$) первого порядка, из которых затем вычисляли константы скорости второго порядка (k'_{OH^-}). k'_{OH^-} для эфиров без аминогруппы находили делением $k_{\text{эксп.}}$ на C_{OH^-} (коэффициент активности $\gamma_{\text{OH}^-} = 0,62$ [1]). В табл. I представлены средние (из 5-7 определений) значения k'_{OH^-} , а также величины σ_{R_L} из [5]. В табл. 2 включены значения k''_{OH^-} для аминокислотных эфиров из работы [1] *) и величины $\sum \sigma_{R_L}^*$ ($\sum \sigma_{R_L}^* = \sigma_{R_L}^{*1} + \sigma_{R_L}^{*2}$)

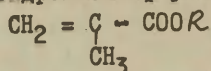
*) Значения k'_{OH^-} и k''_{OH^-} для аминокислотных эфиров из работы [1] были уточнены путем расчета методом наименьших квадратов по уравн. (3) [1] на ЭВМ.

(R_i - заместитель при азоте).

Вычисление параметров корреляций проводилось на ЭВМ - "Минск 22".

Таблица 1

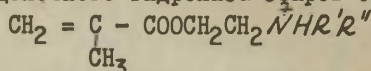
Скорость щелочного гидролиза эфиров общей формулы



№ пп	R	k_{OH}' л/моль.мин.	σ_R^*
I	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$2,12 \pm 0,02$	-0,100
II	$-\text{CH}_3$	$3,79 \pm 0,03$	0,000
III	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$3,1 \pm 0,6$	
IV	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{M}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9$	$3,4 \pm 0,3$	0,085
V	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$	$2,5 \pm 0,1$	
VI	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{M}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$3,4 \pm 0,2$	
VII	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{M}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	$3,9 \pm 0,2$	
VIII	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$3,66 \pm 0,08$	0,175
IX	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$3,12 \pm 0,01$	0,185
X	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$2,96 \pm 0,08$	0,215
XI	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$7,3 \pm 0,3$	0,385
XII	$-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$11,3 \pm 0,4$	0,76
XIII	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{M}(\text{CH}_3)_3$	$35,9 \pm 0,3$	0,68

Таблица 2

Скорость щелочного гидролиза эфиров общей формулы



№ пп	$\text{N}^+\text{HR}'\text{R}''$	k_{OH}'' л/моль.мин.	$\Sigma \sigma_{R_i}^*$
XIV	$-\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	550 ± 90	-0,20
XV	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9$	670 ± 50	-0,13
XVI	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	990 ± 40	0,000
XVII	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1280 ± 90	0,18
XVIII	$-\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	1450 ± 100	0,36

Известно [6], что в общем случае гидролиз сложных эфиров описывается уравнением (I), включающим как индукционный, так и пространственный эффекты

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sigma_R^* + \delta E_s \quad (I)$$

Однако, для многих из исследованных нами заместителей E_s — константы либо не известны вообще ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$), либо определены ненадежно ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). Кроме того, рядом авторов [7,8] подвергается сомнению сам принцип применимости к заместителям в алкокси-группе значений E_s , определенных для заместителей в ацильной группе. Принимая это во внимание и учитывая, что в то же время для большинства R, изученных нами, величины E_s должны быть достаточно близки, мы полагали возможным в порядке первого приближения рассмотреть корреляцию только с σ_R^* . Рис. 3 показывает, что такая корреляция действительно выполняется, хотя и приближенно. Параметры корреляции приведены в табл. 3.

Точка для соединения (XIII) ($R = (\text{CH}_2)_2 \overset{+}{N}(\text{CH}_3)_3$) и все точки, соответствующие соединениям таблицы 2 ($R = (\text{CH}_2)_2 \overset{+}{N}(\text{HR}^+ \text{R}'')^*$) отклоняются от полученной прямой $\lg k_{\text{OH}^-} - \sigma_R^*$ на $\sim 0,5$ и $1,6 \pm 2,2$ лог. ед. соответственно. Это отклонение обусловлено ускорением гидролиза в результате каталитического эффекта положительно заряженного атома азота. Причем, в случае $R = \text{CH}_2\text{CH}_2 \overset{+}{N}(\text{CH}_3)_3$ единственным неиндукционным эффектом, по-видимому, является электростатический и, поэтому, отклонение от корреляции

) Хотя точные значения $\sigma_{\overset{+}{N}(\text{HR}^+ \text{R}'')^}$ неизвестны, их можно считать в первом приближении равными $\sigma_{\overset{+}{N}(\text{CH}_3)_3}$ основываясь на близости σ_i для подобных заместителей [9].

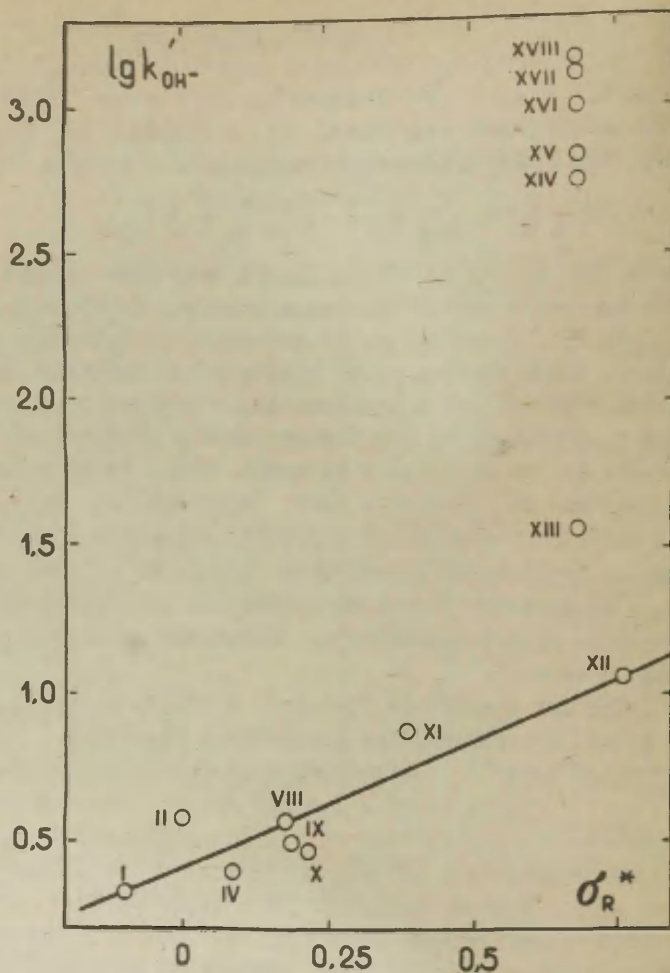


Рис. 3. Зависимость $\lg k'_{OH^-}$ скорости гидролиза метакрилатов от σ_R^* -констант Тафта. Нумерация соединений соответствует табл. I и 2.

($\sim 0,5$ лог.ед.), вызванное $-N^+(CH_3)_3$ -группой, может рассматриваться как вклад электростатического взаимодействия. Поскольку, естественно ожидать, что электростатический эффект рассматриваемых групп будет одинаков, то различие в каталитической активности групп $-N^+(CH_3)_3$ и $-N^+HR'R''$, которое приводит к дополнительному отклонению соединений с $N^+HR'R''$ -группой от корреляции на $\sim 1,08 + 1,65$ лог.ед. можно рассматривать как вклад эффекта внутримолекулярной водородной связи в общее ускорение процесса гидролиза протонированного эфира. Этот эффект является самым большим по величине, заметно превосходящим индукционный и электростатический эффекты.

Большее влияние протонированной аминогруппы на скорость реакции гидролиза эфиров по сравнению с четвертичным азотом иногда объясняют [10,11] более эффективной стабилизацией переходного состояния лабильным протоном, перемещающимся между N^+HR_2 -группой и карбонильным кислородом. Существенным подтверждением, как мы полагаем, влияния $N^+HR'R''$ -группы именно через водородную связь является найденная нами корреляция между $\Delta \lg k_{OH}^*$ (или $\lg k_{OH}^*$) и суммой констант Тафта ($\sum \sigma_{Ri}^*$) заместителей при азоте в соответствии с уравнением

$$\Delta \lg k_{OH}^*(NHR'R'') = \Delta \lg k_{OH}^*(N(CH_3)_2) + \rho^* \sum \sigma_{Ri}^* \quad (2)$$

где

$$\Delta \lg k_{OH}^*(NHR'R'') = \lg k_{OH}^*(NHR'R'') - \lg k_{OH}^*(N(CH_3)_2)$$

Параметры корреляции приведены в табл. 3.

Таблица 3

Реакционная серия	Коррелируемые пары метры	$\lg k_o$	$\Delta \lg k_{OH}^* (N(CH_3)_2)$	ρ^*	s	τ
I-XII (табл.1)	$\lg k_{OH}^* - \sigma_R^*$	$0,43 \pm 0,05$		$0,81 \pm 0,1$	0,088	0,916
XIV-XV (табл.2)	$\Delta \lg k_{OH}^*(NHR'R'') - (\sigma_{Ri}^* + \sigma_{Rj}^*)$		$1,38 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,1$	0,043	0,964

Как видно из табл. 3, значения величин ρ^* в обеих корреляциях довольно близки между собой и, следовательно, эффективность передачи по цепи углеродных атомов и через внутримолекулярную водородную связь приблизительно одинакова.

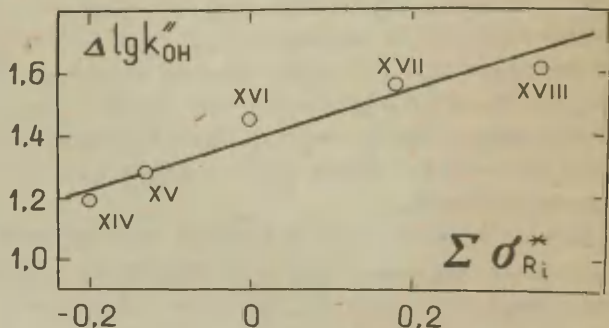


Рис. 4. Зависимость $\Delta \lg k'_{OH}$ гидролиза аминоэтилметакрилатов от $\Sigma \sigma^*_{R_i}$. Нумерация соответствует табл. 2.

Следует отметить, что точки, отвечающие непротонированным аминокетимовым эфирам ($R = CH_2CH_2NR'R''$), не отклоняются от прямой общей корреляции (рис.3), следовательно, непротонированная форма аминокетимового эфира, не имеющая также положительного заряда при азоте, ведет себя как обычный алкиловый эфир в соответствии с его σ^*_R -величиной. Это подтверждает высказанное предположение [2], в противоположность мнению [12], об отсутствии катализа нейтральным атомом азота при высоких значениях pH. В пользу этого довода говорит также отсутствие заметного влияния заместителей при азоте на скорость гидролиза непротонированной формы эфира [1]. Если бы осуществлялось прямое взаимодействие амина с карбонилем, например, по механизму нуклеофильного катализа [3], то влияние этих заместителей должно было бы быть существенным. Напротив, при передаче по цепи углеродных атомов различия в индукционном эффекте групп $-NR'R''$ должны быть несущественными, что и наблюдалось на

опыте и, следовательно, влияние непротонированной амино-
группы на скорость гидролиза можно считать чисто индукци-
онным.

В заключение авторы приносят искреннюю благодарность
С.В. Богаткову за участие в обсуждении материала и ценные
советы. Авторы также признательны А.К.Кобякову за матема-
тическую обработку данных на ЭВМ.

Л и т е р а т у р а

1. Я.И.Турьян, Ф.К.Игнатъева, М.А.Коршунов, ИОХ, 38,
2405 (1968).
2. В.Hansen, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1927 (1962).
3. М.Бендер, "Механизмы катализа нуклеофильных реакций
производных карбоновых кислот", "Мир", М., 1964, стр.60.
4. A.Agren, U.Hendsten and B.Jonsson, *Acta Chem. Scand.*,
15, 1532 (1961).
5. Справочник химика т. III, "Химия", М-Л., 1964, стр.935.
6. Р.У.Тафт, в кн. "Пространственные эффекты в органи-
ческой химии", ИЛ., 1960.
7. R.W.A.Jones, I.D.R.Thomas, *J.Chem. Soc.*, B, 661(1966).
8. D.D.Reberts, *J. Org. Chem.*, 31, 4037 (1966).
9. Д.А.Иданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в орга-
нической химии, Изд. Ростовского университета, 1966,
стр. 192.
10. J.A.Zaslowsky and E.Fischer, *J. Phys. Chem.*, 67,
959 (1963).
11. J.Smith and H.Williams, *J. Pharm. Pharmacol.*, 17,
529 (1965).
12. Shih-Hsi Chu and H.G.Mautner, *J. Org. Chem.*, 31,
1 (1963) 308.

A Polarographic Study of Basic Hydrolysis of the Metacrylic Acid Esters with Variable Alkoxy-Radical. Application of Correlation Analysis in Studying the Hydrolysis of Aminoalkyl Esters

F.K.Ignatyeva, Ya.I.Turyan, M.A.Korshunov

Krasnodar Polytechnical Institute, Krasnodar;
Research Institute of Monomers for Synthetic Rubber, Yaroslavl

Received November 15, 1970.

S u m m a r y

Kinetics of alkali hydrolysis (water buffer solution, ionic strength 0.5, 25°C) of the metacrylic acid esters (general formula $\text{OH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{COOR}$) with different alkoxy-radicals (RO), including those with the nitrogen atom in protonated, non-protonated and quaternary state, was polarographically studied. The kinetics of hydrolysis at pH=const is described by the first-order equation with respect to the esters (see Fig. 2 in the Russian text). The correlation with the Taft induction constants (σ_R^*) was found for bimolecular rate constants (k'_{OH^-}) (interaction with OH^- - ions) (see Fig. 3); the constants E_s were not taken into account (see Eq. (1)). The esters with $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ (compound XIII in Table 1) and $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{HR}'\text{R}''$ (compounds of Table 2) (where R' and R'' are alkyls) deviate from this correlation by 0.5 and 1.6-2.2 log. units, respectively, which indicates the non-inductive influences involved. In case of $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, the only non-inductive effect is apparently an electrostatic one; in case of protonated forms of aminoesters the effect of intramolecular hydrogen bond is of importance. It is confirmed by correlation

$$\Delta \log k_{\text{OH}^-}^{\text{NHR}^+\text{R}''} - \sum \sigma_{\text{R}_i}^* \quad \left(\sum \sigma_{\text{R}_i}^* = \sigma_{\text{R}_i}^{*-} + \sigma_{\text{R}_i}^{*+} \right)$$

where R_i is a substituent at nitrogen, $k_{\text{OH}^-}^{\text{NHR}^+\text{R}''}$ is the constant of hydrolysis of the protonated form of aminoalkyl esters according to Eq. (2). Correlation parameters are given in Table 3.

The effect of non-protonated amino group (compounds III - VII in Table 1) on the hydrolysis rate is merely inductive (see Fig. 3); a direct nitrogen - carbonyl interaction was not observed.

ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ АМИНОСПИРТОВ
В НЕПРОТОНИРОВАННОЙ ФОРМЕ ^{*}/.

Л.А.Кундрищова, С.В.Куропий, С.В.Богатков, Е.М.Черкасова

Московский институт тонкой химической технологии
им.М.В.Ломоносова.

Москва, Г-435, М.Пироговская, I.

Поступило 19 ноября 1970 г.

Спектрофотометрическим методом изучен гидролиз сложных эфиров аминокислот общей формулы $C_6H_5COO-CH(R)/CH_2/nNR'_2$ в 30% водном этиловом спирте при 25-60° и pH 12-13. Влияние структуры в исследованном ряду аминокислот на их реакционную способность растет с повышением температуры, что свидетельствует о зависимости $E_{акт}$ от строения и является аргументом в пользу прямого взаимодействия азотистого и сложноэфирного фрагментов молекулы. Это подтверждается отсутствием в данном ряду корреляции $\log k$ и σ' и изокINETической зависимости.

Вопрос о роли аминокислотной группы в процессе гидролиза аминокислотных эфиров приобретает сейчас особый интерес в связи с близостью подобных структур к таким биологически важным соединениям, как ацетилхолин и т.п. ^{1,2}. Существует мнение, что при гидролизе протонированной формы аминокислотных эфиров на скорость реакции существенное влияние оказывает наличие водородной связи $N-H \cdots O=C$ ^{2,3}. Что же касается взаимодействия функциональных групп при щелочном гидролизе непротонированных

^{*}/ Сообщение X из серии "О связи между структурой и свойствами аминокислот и их производных". Предыдущее сообщение см. ⁵.

форм, то этот вопрос остается открытым, несмотря на ряд выдвинутых гипотез^{2,4}. Это объясняется в значительной степени отсутствием данных по скорости гидролиза гомологических рядов соединений. В связи с этим и была предпринята настоящая работа, посвященная исследованию кинетики щелочного гидролиза серии бензоатов аминокислот с целью выяснения связи структуры и реакционной способности.

В качестве объектов исследования нами были выбраны аминокислоты типа $C_6H_5COOCH/R // CH_2/n NR'_2/I-IX$, где $R=H, C_6H_5$, $R'=CH_3, C_2H_5$, $n=I-3$ /см. табл. I/. Чтобы избежать влияния их протонизации на скорость процесса³⁻⁵, мы проводили реакцию в сильно щелочной среде $pH = 12.07-13.40$.

Методика эксперимента.

Аминокислоты $I-IX$ синтезировали и очищали, как описано ранее⁵⁻⁷. Гидролиз проводили в 30% водном этиловом спирте при ионной силе $\mu = 0.1/KCl$. Скорость реакции контролировали спектрофотометрическим методом^{8,9}, основанном на различии в поглощении в области 260-285nm исходных аминокислот и образующегося бензоата калия, УФ-спектры которых были предварительно сняты в соответствующих условиях. По данным анализа искусственных смесей аминокислот с бензоатом калия была проверена пригодность метода /ошибка $\leq 2\%$ / и выбраны рабочие длины волн для каждого аминокислота /см. табл. I/. Формулы для расчета степени превращения приведены в⁸. Опыты проводились в термостатированной кювете спектрофотометра СФ-4А/д 1см/ по методике, описанной в⁹.

Реакция во всех случаях подчинялась первому порядку по аминокислоте. Константы скорости определялись графическим дифференциальным методом^{5,9}, все вычисления проводились методом наименьших квадратов на ЭЕМ "Мир".

Поскольку из литературы известно, что щелочной гидролиз аминокислот всегда подчиняется первому порядку по щелочи⁴, из полученных констант псевдо-первого порядка K_1 мы вычисляли константы второго порядка $K_{II} = K_1/C_{OH^-}$. Так как величина pK_s для водного спирта при повышенных температу-

Скорость гидролиза аминокэфиров $C_6H_5COOCH/R//CH_2/n NR'_2$
/30% спирт, $\mu = 0.1$ /.

Таблица I.

№	R	n	R'	Рабочие длины волн, нм	$K_I \cdot 10^2 \text{ мин}^{-1}$		
					25°	40°	60°
					pH 13.4	pH 12.5	pH 12.07
I	H	1	CH ₃	260,270	5.7±0.3	7.4±0.2	21.3±0.3
II	H	1	C ₂ H ₅	260,275	6.8±0.2	8.6±0.4	25.0±0.5
III	H	2	CH ₃	260,274	8.7±0.3	8.1±0.4	24 ± 2
IV	H	2	C ₂ H ₅	260,280	6.4±0.2	6.2±0.5	21 ± 2
V	C ₆ H ₅	1	CH ₃	260,275	1.81±0.04	1.84±0.06	5.8±0.2
VI	C ₆ H ₅	1	C ₂ H ₅	270,285	2.23±0.07	1.62±0.05	4.8±0.1
VII	C ₆ H ₅	2	CH ₃	270,285	1.64±0.03	1.42±0.06	3.63±0.07
VIII	C ₆ H ₅	2	C ₂ H ₅	270,285	2.10±0.08	1.17±0.03	2.7±0.2
IX	C ₆ H ₅	3	CH ₃	270,285	1.73±0.05	1.09±0.05	2.59±0.06
X	C ₆ H ₅	COOC ₂ H ₅		260,275	5.3±0.1	-	-

Таблица I /окончание/

№	$K_{II} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$			$E_{\text{акт}}$ ккал/моль	Q_A
	25°	40°	60°		
I	0.76±0.04	2.47±0.07	6.75±0.09	12.6±1.1	9.1
II	0.91±0.03	3.00±0.15	7.9±0.2	12.5±2.0	9.1
III	1.15±0.05	2.7±0.1	7.6±0.5	10.7±0.3	7.9
IV	0.85±0.03	2.1±0.2	6.7±0.5	11.6±0.4	8.4
V	0.242±0.005	0.61±0.02	1.84±0.06	11.5±0.2	7.8
VI	0.298±0.009	0.54±0.02	1.52±0.03	9.1±1.6	6.1
VII	0.219±0.004	0.47±0.02	1.15±0.02	9.4±0.2	6.2
VIII	0.28±0.01	0.39±0.01	0.86±0.06	6.2±2.0	4.0
IX	0.23±0.01	0.36±0.02	0.82±0.02	7.0±1.5	4.5
X	0.71±0.01	-	-	-	-

рах не была известна, и это не позволяло вычислить C_{OH^-} из измеренного pH , мы определяли C_{OH^-} методом прямого потенциометрического титрования $0.1N HCl$ образцов до и после опыта pH -метр ЛПМ-60М со стеклянным электродом ЭСП-II-05 и хлорсеребряным электродом ЭВЛ-IMЗ/. Полученные значения приведены в табл.2. Рассчитанные для 25, 40 и 60° величины K_{II} и вычисленные из них значения $E_{акт}$ и i_a приведены в табл.1.

Обсуждение результатов.

Поскольку в использованном нами интервале pH , $pH - pK_N / > 3.5$ /значения pK_a приведены в 7/, то, согласно 3-5, полученные K_{II} представляют собой истинные значения K_b . Как видно из данных, приведенных в табл.1, эти величины в исследованном ряду аминокэфиров меняются сравнительно мало, оставаясь в пределах одного порядка. Наиболее четкой структурной закономерностью, проявляющейся во всех случаях, является уменьшение реакционной способности в 3-4 раза при переходе от эфиров первичных аминоспиртов /I-IV/ к эфирам вторичных спиртов /V-IX/. Электроноакцепторное влияние α -фенильной группы должно было бы, напротив, приводить к ускорению процесса, поскольку для реакций гидролиза сложных эфиров $\rho > 0^{10}$, и, следовательно, влияние C_6H_5 носит преимущественно неиндукционный характер; скорее всего, это стерический эффект.

Зависимость K_{II} при 25° от длины углеродной цепи и от заместителей при азоте R' выражена весьма слабо: различия не превышают 20-30%. Сопоставление реакционной способности этилбензоата /X/ с близкими по структуре аминокэфирами /I-IV/ показывает, что последние гидролизуются несколько быстрее, однако этот эффект также невелик, и решить, является ли он чисто индукционным или содержит вклад внутримолекулярного каталитического влияния аминогруппы, на основании величин K_{II} при 25° не представляется возможным. Большую информацию можно получить, анализируя величины K_{II} при других температурах, и особенно активационные параметры. Правда, для эфиров первичных аминоспиртов и эти величины практи-

чески одинаковы. Напротив, в случае эфиров вторичных аминок спиртов различия, вызываемые удлинением расстояния между азотом и карбонильном или заменой $N/CH_3/2$ на $N/C_2H_5/2$, значительно более ясно выражены при 60° , чем при 25° . Это указывает на то, что в данном ряду заметно меняются энергии активации. Действительно, из табл. I видно, что замена диметиламино-группу на диэтиламинную или удлинение углеводородной цепи в ряду /У-IX/ вызывает уменьшение $E_{акт}$ на 1-3 ккал/моль. Хотя точность определения $E_{акт}$ и $\lg A$ не очень велика, наблюдаемые зависимости в большинстве случаев выходят за пределы ошибок опыта, и, по видимому, не являются артефактом. В связи с этим их можно рассматривать как довод в пользу прямого взаимодействия амингруппы и сложноэфирной группы, поскольку очень малые изменения индукционного эффекта в исследованном ряду не могли бы вызвать столь заметных энергетических последствий.

Полученные данные согласуются с механизмом внутримолекулярного нуклеофильного катализа амингруппой, предложенного в ^{2,4}. Например, уменьшение нуклеофильности при замене $N/C_2H_5/2$ на $N/CH_3/2$ проявляется в увеличении $E_{акт}$, в то время как одновременное уменьшение пространственной затрудненности молекулы вызывает рост предэкспонента. Уменьшение K_{II} при переходе от эфиров первичных к эфирам вторичных с спиртов также, как видно из табл. I, вызвано уменьшением предэкспонента, превалирующим над уменьшением $E_{акт}$. Это подтверждает существенную роль стерических затруднений, увеличивающихся при введении фенильного остатка в α -положение к сложноэфирной группе. Наличие прямого азот-карбонильного взаимодействия и стерического влияния объясняет отсутствие корреляции между $\lg K_{II}$ и Δ^\ddagger в исследованном ряду. Это подтверждается и соотношением между активационными параметрами. Хотя зависимость $E - \lg A$ и является удовлетворительно линейной /рис. 1/, но получаемая $\beta = 324^\circ K$ весьма близка к температуре опыта, и, по видимому, эта зависимость является ложной. Действительно, из рис. 2 видно, что между $\lg K_{II}$ при 60°

и $\lg K_{II}$ при 25° не наблюдается линейной зависимости, и, следовательно, компенсационный эффект отсутствует, чего и следовало ожидать для серии, не подчиняющейся принципу ЛСЭ II.

Зависимость между наблюдаемым pH и C_{OH^-} при разных температурах.

Таблица 2.

Температура град.	$C_{OH^-} \cdot 10^2$				
	0.204	0.407	1.02	2.04	5.10
25	11.70	12.00	12.50	12.75	13.22
40	11.28	11.45	12.00	12.39	12.78
60	10.72	11.10	11.50	11.83	12.28

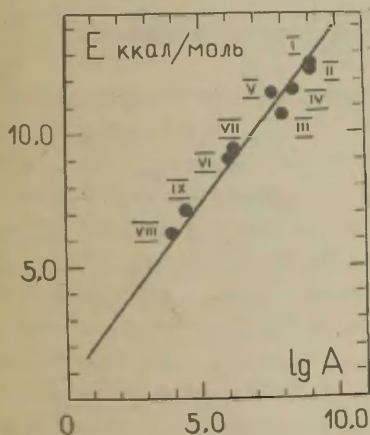


Рис. 1.

Зависимость $E_{акт}$ от $\lg A$.

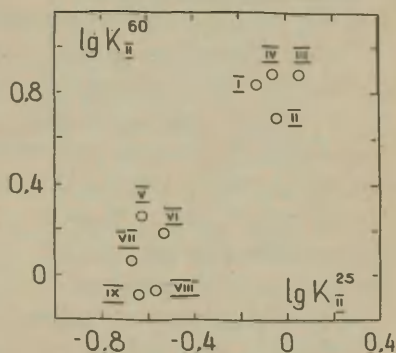


Рис. 2.

Зависимость $\lg K_{II}^{60}$ от $\lg K_{II}^{25}$.

Литература.

И.М. Бендер, Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, М., "Мир", 1964.

2. Т. Брис, С. Бенкович, Механизмы биоорганических реакций, М., "Мир", 1970.
3. Я. И. Турьян, Ф. К. Игнатьева, М. А. Коршунов, ЖОХ, 38, 2405/1968/.
4. A. Agren, U. Hedsten, B. Jonsson, Acta Chem. Scand., 15, 1532/1961/; B. Hansen, Acta Chem. Scand., 16, 1927/1962/; G. Aksnes, P. Frøyen, Acta Chem. Scand., 20, 1451/1966/.
5. Л. А. Кундрюцкова, С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, ЖОрХ, 6, 871/1970/.
6. И. Н. Назаров, Е. М. Черкасова, ЖОХ, 25, 1536/1955/.
7. Л. А. Кундрюцкова, И. Е. Сухова, Е. Я. Борисова, С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, Этот сборник, VI, 642/1969/.
8. С. В. Богатков, Е. Я. Борисова, В. И. Николаева, Е. М. Черкасова, ЖАХ, 23, 757/1968/.
9. С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, ЖОХ, 39, 1861/1969/.
10. C. K. Hanseck, B. J. Yager, C. P. Falls, J. O. Schrenk, J. Am. Chem. Soc., 85, 1297/1963/.
11. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., "Химия", 1967.
-

Basic Hydrolysis of Esters of Amino Alcohols in Non-Protonated Form

L.A.Kundryutskova, S.V.Kuropy, S.V.Bogatkov,
E.M.Cherkassova

Moscow M.L.Lomonossov Institute of Fine Chemical Technology, Moscow

Received November 19, 1970

S u m m a r y

In order to elucidate the relation between structure and reactivity of esters of amino alcohols the rates of alkaline hydrolysis of $C_6COOCH(R)(CH_2)_nNR'_2$ (I - IX), where $R = H, C_6H_5$; $R' = CH_3, C_2H_5$; $n = 1 - 3$; in aqueous ethanol (30%) at $25^\circ - 60^\circ C$, $pH = 12.07 - 13.40$, and at $\mu = 0.1$, have been measured. The spectrophotometric method^{8,9} was used.

It has been established that the reaction rates obeyed the first-order kinetic law in respect of amino alcohol.

Making use of the published data the second-order rate constants $k_{II} = k_I/C_{OH^-}$, representing the true values of the rate constants k_B of the hydrolysis of non-protonated form (since $pH - pK_a \approx 3.5$), have been calculated. As one can see the k_{II} values at $25^\circ C$ (see Table 1 in the Russian text) almost do not depend on n and R' , but decrease 3 - 4 times when passing from $R = H$ to $R = C_6H_5$, apparently due to the steric effect. With increasing temperature the dependence of k_{II} value on n and R' increases due to decreasing E_{act} value when $N(CH_3)_2$ to change for $N(C_2H_5)_2$ and n to increase from 1 to 3. That can be regarded as a proof of the direct interaction between amino and ester groups. Such an interaction and the steric effects allow us to explain the absence of linear correlation between $\log k_{II}$ and σ^* values, and that of isokinetic dependence (see Fig. 2). Thus the dependence of E values on $\log A$ values (see Fig. 1) turns out to be a specious one.

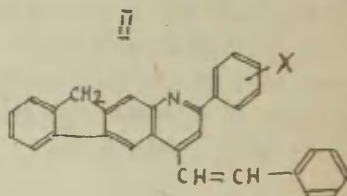
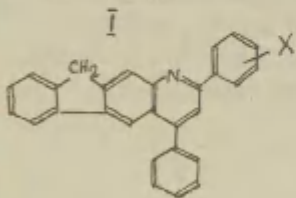
СТРОЕНИЕ И ОСНОВНОСТЬ 2,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 10Н-ИНДЕНО-
[1,2-*g*] ХИНОЛИНОВН.С.Козлов, В.И.Летунов, И.С.Бердинский, В.В.Мисенжников
Пермский пединститут. Пермь, К.Маркса, 26.

Поступило 23 ноября 1970 г.

В смешанном растворителе хлороформ-ацетонитрил (4:1) определена основность 2,4-диарил-10Н-индено [1,2-*g*] хинолинов (серия I) и 2-арил-4-стирил-10Н-индено [1,2-*g*] хинолинов (серия II). Проведена корреляция основности с константами заместителей σ Гаммета и σ^+ по Тафту. Проведено разделение индукционного эффекта и эффектов сопряжения в воздействии заместителей, находящихся в 2-фенильном радикале, на реакционный центр (гетероатом, азот), а также определены составляющие изменения свободной энергии реакции протонизации гетероатома.

Показано, что соединения серии I находятся в превосходной корреляции с σ Гаммета ($r=0,993$), а соединения серии II в превосходной корреляции с σ^+ ($r=0,991$).

Проблема передачи электронных влияний от одного положения к другому в многоядерных конденсированных системах на основе корреляционных соотношений из-за трудностей получения этих соединений освещена недостаточно полно. Ещё меньше сведений о влиянии на реакционный центр заместителей, когда заместитель и реакционный центр находятся в различных ядрах. Поэтому представляло определённый интерес рассмотреть влияние заместителей (X) на реакцию протонизации иминного азота в синтезированных нами [1] 2,4-дизамещённых инденохинолинах строения:



С этой целью мы изучили основность этих соединений и провели корреляцию полученных значений pK_a с индукционными константами заместителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основность инденохинолинов определялась потициометрическим титрованием с использованием потенциометра ЛПУ-01, перестроенного на шкалу милливольт. Измерительным электродом служил стеклянный, электродом сравнения каломельный, заполненный насыщенным раствором KCl в метаноле.

В качестве растворителя использовали смешанный растворитель хлороформ-ацетонитрил (4:1), сочетающий высокие дифференцирующие свойства с хорошей растворяющей способностью. Последнее не менее важно в случае изучаемых соединений ввиду их низкой растворимости в обычно применяемых для определения основности растворителях.

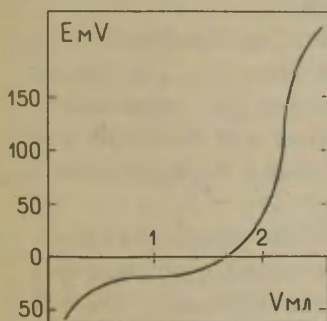


Рис.1. Кривая титрования 2,4-дифенил-10H-индено-[1,2-*g*] хинолина.

Титрантом служил 0,1 н раствор $HClO_4$ в диоксане. Очистку растворителей и приготовление титранта производили согласно /2/: диоксан кипятили со щёлочью, затем перегоняли; ацетонитрил после кипячения с фосфорным ангидридом перегоняли над безводным поташем; хлороформ очищали от примеси спирта встряхиванием с водой после чего сушили над хлористым каль-

цием. В начале титрования раствор имел концентрацию 0,01M. Кривые титрования имели вид представленный на рис.1. Из кривых титрования находили потенциал полунейтрализации $E_{1/2}$.

Известно, что между потенциалом ионизации раствора E и величиной pH его существует линейная зависимость:

$$E = B - a \cdot pH \quad (1)$$

где B и a — постоянные для данного растворителя величины. Их можно найти экспериментально, если при титровании сильного основания замерять одновременно значения pH и E , а затем по полученным данным построить график в координатах pH — E . Таким образом для данного растворителя мы нашли $B=154$, $a=77$. Используя полученные при титровании усреднённые значения потенциалов полунейтрализации $E_{1/2}$ и найденные значения B и a с помощью соотношения (1) нашли величины pH для точек полунейтрализации, которые приняли равными $pK_a / 3$. Эти значения приведены в таблице 1.

Термодинамические значения констант ионизации могут быть определены из уравнения: ^{/3/}

$$pK_a^T = p_{aH^+} + \lg \frac{[8H^+]}{[B]} + \lg f \quad (2)$$

где p_{aH^+} — активность ионов водорода, f — средний коэффициент активности, определяемый уравнением $\lg f = -A\sqrt{M}$, где M — ионная сила раствора, A — величина постоянная для данного растворителя. Для смешанного растворителя хлороформ-ацетонитрил эта величина неизвестна. Это не позволило нам рассчитать термодинамические константы ионизации.

Ионная сила раствора при условии постоянства исходной концентрации титруемых веществ в точке полунейтрализации, очевидно, будет постоянна для всех веществ, т.к. заряды ионов одинаковы, их концентрация также одинакова. Значит величина $\lg f$ в уравнении (2) постоянна при этих условиях. Отсюда для расчёта величины $\lg K_a^T = pK_a^T - (pK_a^T)_0$, где K константа ионизации содержащего заместитель, K_0 константа ионизации соединения без заместителя, можно пользоваться кажущимися константами ионизации. Исходя из этого мы рассчитали из полученных значений pK_a величины $\lg K_a^T$ и произвели корреляцию их с σ Гаммета и σ^+ по Гафту, значения которых взяты из /4/.

Корреляция изменения основности с индукционными константами заместителей.
Номера точек совпадают с номерами соединений в таблице 1.

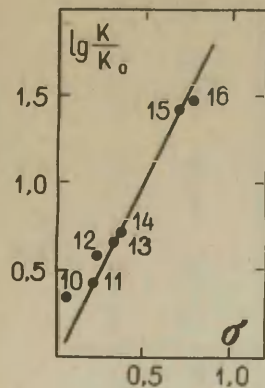


Рис. 2.2-арил-
4-стирил-Х.

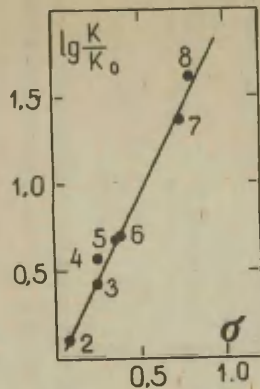


Рис. 3.2,4-диарил-Х.

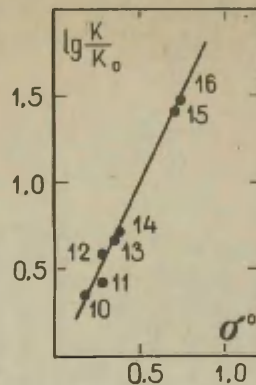


Рис. 4.2-арил-
4-стирил-Х.

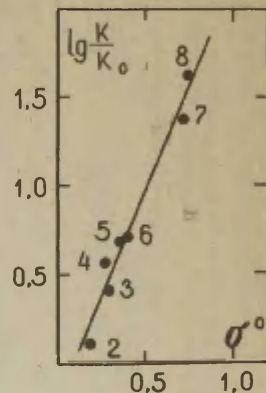


Рис. 5.2,4-диарил-Х.

\overline{X} = 10H-индено [1,2-*g*] хинолины.

Таблица 1.

Основность некоторых 2,4-дивамещённых инденохинолинов в растворителе хлороформ-ацетонитрил (4:1).

№ п/п	Название соединения X = 10Н-индено [1,2-г] хинолин	$pK_a \pm 0,03$ 20°C
1.	2,4-дифенил-Х	2,26
2.	2-(п-фторфенил)-4-фенил-Х	2,16
3.	2-(п-хлорфенил)-4-фенил-Х	1,85
4.	2-(п-бромфенил)-4-фенил-Х	1,69
5.	2-(м-фторфенил)-4-фенил-Х	1,58
6.	2-(м-хлорфенил)-4-фенил-Х	1,56
7.	2-(м-нитрофенил)-4-фенил-Х	0,90
8.	2-(п-нитрофенил)-4-фенил-Х	0,65
9.	2-фенил-4-стирил-Х	2,59
10.	2-(п-фторфенил)-4-стирил-Х	2,25
11.	2-(п-хлорфенил)-4-стирил-Х	2,18
12.	2-(п-бромфенил)-4-стирил-Х	2,00
13.	2-(м-фторфенил)-4-стирил-Х	1,92
14.	2-(м-хлорфенил)-4-стирил-Х	1,89
15.	2-(м-нитрофенил)-4-стирил-Х	1,18
16.	2-(п-нитрофенил)-4-стирил-Х	1,13

Таблица 2.

Параметры корреляции основности 2,4-дивамещённых инденохинолинов с константами заместителей.

Соединения	$\tau(\delta)$	$\tau(\delta')$	ρ	ρ^o	ρ_1	ρ_c
2,4-диарил- инденохинолины	0,993	0,984	-2,00	-2,37	-1,97	-2,20
2-арил-4-стирил- инденохинолины	0,985	0,991	-1,70	-2,05	-2,13	-1,51

Таблица 3.

Разделение индукционного эффекта (J) и эффекта сопряжения ($C + M$).

Порядковые номера совпадают с номерами соединений в таблице 1.

№ п/п	(J)	($C + M$)	№ п/п	(J)	($C + M$)
2.	-1,03	0,93	10.	-1,02	0,68
3.	-0,93	0,52	11.	-0,92	0,51
4.	-0,89	0,32	12.	-0,87	0,28
5.	-0,69	0,01	13.	-0,67	0,00
6.	-0,73	0,03	14.	-0,70	0,00
7.	-1,38	0,02	15.	-1,42	0,01
8.	-1,24	-0,37	16.	-1,26	-0,20

Таблица 4.

Составляющие изменения свободной энергии (Ккал/моль).

Порядковые номера совпадают с номерами соединений в таблице 1.

№ п/п	$\Delta\Delta g$	$\Delta\Delta g_J$	$\Delta\Delta g_C$	$\Delta\Delta g_M$	№ п/п	$\Delta\Delta g$	$\Delta\Delta g_J$	$\Delta\Delta g_C$	$\Delta\Delta g_M$
2.	0,13	1,39	-0,40	-0,86	10.	0,46	1,37	-0,13	-0,78
3.	0,55	1,25	-0,31	-0,39	11.	0,55	1,24	-0,19	-0,50
4.	0,77	1,20	-0,07	-0,36	12.	0,79	1,17	0,08	-0,46
5.	0,92	0,93	-0,20	0,19	13.	0,90	0,90	-0,07	0,07
6.	0,94	0,98	-0,24	0,20	14.	0,94	0,94	-0,08	0,08
7.	1,83	1,86	-0,40	0,37	15.	1,89	1,91	-0,04	0,02
8.	2,16	1,67	-0,16	0,65	16.	1,96	1,70	-0,05	0,31

Разделение индукционного эффекта и эффектов сопряжения проводили по уравнению: $15/$

$$\lg \frac{K}{K_0} = \rho_c \sigma_c + \rho_j \sigma_j \quad (3)$$

Значения $\rho_c, \rho_j, \rho^0, \rho$, а также параметры корреляции $\tau(6)$ и $\tau(6^0)$ рассчитывали по методу наименьших квадратов.

По нижеприведённым уравнениям рассчитали составляющие изменения свободной энергии реакции протонизации иминного азота, соответствующие эффекту прямого полярного сопряжения заместителя с реакционным центром ($\Delta \Delta g_c$), непрямого сопряжения ($\Delta \Delta g_j$) и индукционному эффекту заместителя ($\Delta \Delta g_j$): $15/$

$$\Delta \Delta g = -2,303 RT \lg \frac{K}{K_0} \quad (4)$$

$$\Delta \Delta g_j = -2,303 RT \rho_j \sigma_j \quad (5)$$

$$\Delta \Delta g_c = -2,303 RT (\lg \frac{K}{K_0} - \rho^0 \sigma^0) \quad (6)$$

$$\Delta \Delta g_m = \Delta \Delta g - \Delta \Delta g_j - \Delta \Delta g_c \quad (7)$$

Результаты этих расчётов приведены в Таблицах 2,3,4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основность 2,4-диарилинденохинолинов (серия 1) лучше коррелирует с σ Гаммета, что говорит о наличии всех видов взаимодействия между реакционным центром и заместителем X. Из этого можно сделать вывод о копланарном расположении фенильного радикала, содержащего заместителя в соединениях этой серии.

Из данных таблиц 3 и 4 видно, что основное воздействие на реакционный центр заместители оказывают за счёт индукционного эффекта, что и следовало ожидать, т.к. в качестве заместителей взяты хлор, бром, фтор, нитрогруппа, обладающие высокой электроотрицательностью.

Все эти заместители имеют неподелённые пары электронов и значит должны вступать с реакционным центром в прямое (С) и не прямое (М) полярное сопряжение. Из таблицы 4 видно, что оба эти эффекта имеют место и в соответствии с теорией последний больше в случае нахождения заместителя в пара-положении.

2-арил-4-стирил-10H-индено [1,2-*g*] хинолины (серия П) имеют большую основность, чем соединения серии 1. Это очевидно связано с наличием стирильного радикала в их молекуле.

Из таблицы 1 видно, что введение заместителя в соединения этой серии значительно больше влияет на их основность, чем в случае серии 1. Причина этого становится понятной из результатов корреляции основности с константами заместителей. Основность стирильных производных лучше коррелирует с σ° , чем с σ (рис. 2 и 4, таблица 2). Это говорит об отсутствии прямого полярного сопряжения заместителя X с реакционным центром. Результаты разделения изменения свободной энергии на составляющие, соответствующие эффектам прямого и непрямого сопряжения и индукционному эффекту (таблица 4) также говорят об отсутствии прямого сопряжения между реакционным центром и заместителем в соединениях этой серии. Причиной этого может быть поворот фенильного радикала на некоторый угол относительно плоскости молекулы. Учитывая отсутствие стерических причин для этого, можно предположить, что поворот фенильного радикала, содержащего заместитель, вызван электронными взаимодействиями внутри этой высокосопряженной системы, какой является молекула 2-арил-4-стирил-10H-индено [1,2-*g*] хинолина. Подобное известно для ароматических оснований Шиффа /6/.

Поворот радикала, содержащего заместитель, как и следовало ожидать, не сказывается на величине эффекта непрямого полярного сопряжения. Из таблицы 4 видно, что $\Delta\Delta G_m$ составляющие изменения свободной энергии приблизительно равны для соединений обеих серий.

Таким образом, основность изученных соединений находится в превосходной корреляции с константами заместителей, содержащихся в 2-фенильном радикале. Для стирильных производных предполагается некопланарное расположение этого радикала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Козлов, В. И. Летунов, В. В. Мисенжников. Изв. АН БССР, в печати.
2. А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. Изд. "Химия" 1967.
3. А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. ИЛ 1965.
4. В. А. Пальм. Успехи химии, 30, 1069 (1961).
5. Ю. А. Иданов, В. И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов, РГУ 1966.
6. В. И. Минкин. ЖФХ 41, 551 (1967).

Basicity and Structure of 2,4-Disubstituted
1OH-Indeno[1,2-g]quinolines

N.S.Kozlov, V.I.Letunov, I.S.Berdinsky,
V.V.Misenzhnikov

Pedagogic Institute, Perm

Received November 23, 1970

S u m m a r y

The basicities of 2,4-diaryl-1OH-indeno[1,2-g]quinolines (series I) and 2-aryl-4-styryl-1OH-indeno[1,2-g]-quinolines (series II) in the solvent mixture of chloroform and acetonitrile (4:1) have been measured. The potentiometric method was made use of. The 2-aryl radical contained the substituents Cl, F, Br, and NO₂.

An excellent correlation of the basicities of the series I with the σ constants and that of the series II with the σ° constants have been observed. Therefore the coplanar arrangement of the 2-phenyl radical in diaryl derivatives and not in styryl derivatives could be stated.

The components of the change in free energy of protonation of imino-nitrogen in compounds studied have been calculated. Their ratio has been found to be in agreement with the theory.

Эфиры α, β -ненасыщенных кислот с функциональными группами в алкоксирадикале. XI. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ О-Н АЦИЛЬНОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ АМИНОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В.С.Михлин, М.А.Коршунов, Я.И.Турьян, А.К.Кобяков

Научно-исследовательский институт мономеров для синтетического каучука, Ярославль, и Краснодарский политехнический институт

Поступило 30 мая 1970 г.

Полярографически изучены кинетика и механизм О-Н ацильной внутримолекулярной перегруппировки аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты с первичной или вторичной аминогруппой в универсальном буферном растворе при рН 8,0-10,5.

Показано, что наложением реакции гидролиза в этих условиях можно пренебречь.

Кинетика перегруппировки при $pH = \text{const}$ описывается уравнением первого порядка по отношению к аминозфиру.

Зависимость логарифма экспериментальной константы скорости, отнесенной к непротонизованной форме аминозэфира, от рН характеризуется наличием трех участков: нижнего и верхнего (более крутых и приближающихся к прямой с наклоном единица) и среднего (более пологого). Этот вид кинетической зависимости объяснен с учетом различного влияния на процесс, в зависимости от рН, некатализируемой и параллельно ей катализируемой OH^- -ионами стадии, а также с учетом изменения в зависимости от рН лимитирующей стадии (схема реакции по Шмиру)

Кинетическое уравнение по влиянию pH на экспериментальную константу скорости решено с помощью ЭВМ. Найдена константа скорости k_1'' образования аниона промежуточного соединения при катализе гидроксил-ионами.

Показано, что влияние природы алкильных заместителей у азота на величину k_1' противоположено индукционному эффекту этих заместителей на нуклеофильную реакционную способность атома азота аминогруппы, что объяснено доминирующим влиянием стерических факторов.

Установлено, что величины k_1'' хорошо коррелируются по уравнению, учитывающему кроме индукционных и пространственных эффектов заместителей стерический эффект "шестого" атома.

Как известно (см., например¹), аминоалкиловые эфиры карбоновых кислот с первичной или вторичной аминогруппой подвергаются в определенных условиях внутримолекулярной O-N ацильной перегруппировке. Однако кинетика и механизм этого процесса изучены недостаточно²⁻⁵, а синтезированные нами⁶ аминоклиметаакрилаты в этом плане вообще не рассматривались.

Экспериментальная часть^{*}

Исследованные аминокислоты (А) (см. таблицу I) получались по методике⁶. Благодаря использованию в синтезе хлоргидратов аминокислот (контролировалась по температуре плавления и элементарному анализу).

Как и другие аналогичные соединения⁷, исследованные аминокислоты образуют в водном буферном растворе (универсальная буферная смесь⁸) полярографические волны восстановления с $E_{1/2}$ от -1,75 до -1,83 в отн. норм. к.э. (pH 8,0 - 10,5) (рис. I). Предельный ток волны ($i_{пр}$) прямо пропорционален общей концентрации (сумма протонированной и непротонированной форм) аминокислоты (С), что было установлено экстраполяцией $i_{пр}$ ($\lg i_{пр}$) к нулевому времени.

$$i_{пр} = kC \quad (1)$$

^{*}В выполнении экспериментальной работы приняла участие Е.В. Ярош.

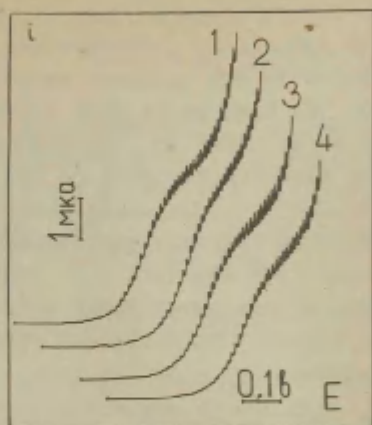


Рис. 1. Полярографические волны аминокэфиров. Начальный потенциал - 1,45 в; pH 8; $C_0 \sim 5,0 \cdot 10^{-4}$ М.
1. 2-аминоэтил-, 2. 3-аминопропил-, 3. 2-метил-аминоэтил-, 4. 2-изопропиламиноэтил-метакрилат.

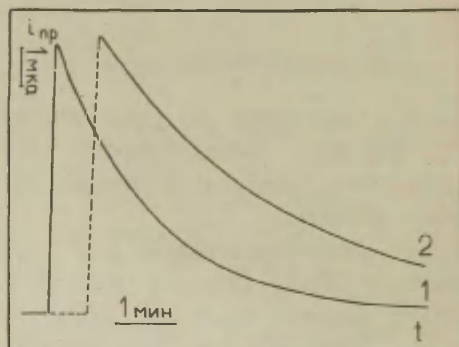


Рис. 2. Зависимость предельного тока 2-аминоэтилметакрилата от времени при потенциале - 1,93 в. pH: 1 - 10,45; 2 - 10,10.

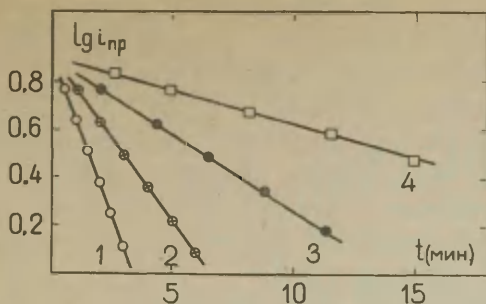


Рис. 3. Зависимость предельного тока аминоэтилметакрилата от времени. pH: 1 - 10,45; 2 - 10,10; 3 - 9,35; 4 - 9,0.

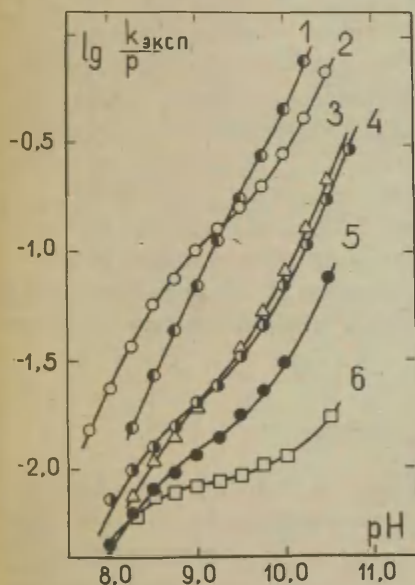


Рис. 4.

Рис. 4.

Зависимость экспериментальной константы скорости отнесенной к непротонированной форме аминоэфира от pH. Точки экспериментальные данные, кривые - расчетные (уравнение (5), таблица)

1. 2-метиламино-,
2. 2-амино-,
3. 2-этиламино-,
4. 2-н-бутиламино-,
5. 2-изобутиламино-,
6. 2-изопропиламиноэтил-метакрилат.

Наличие полярографической волны в щелочной области рН позволило исследовать кинетику реакции непосредственно в полярографической ячейке. Буферный фон (рН 8,0 - 10,5) и низкая концентрация аминоксифиров ($1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ мол/л) обеспечивали постоянство рН раствора в процессе реакции.

В зависимости от скорости реакции, изменение предельного тока аминоксифира во времени находились либо по полярограмме, либо регистрацией предельного тока при постоянном потенциале - 1,9 в. (рис. 2).

Отдельными опытами было установлено, что продукты реакции не влияют на полученные кинетические зависимости по изменению предельного тока.

Исследование кинетики проводилось на электронном полярографе ОН-101 (Венгрия) с капилляром $m^{2/3} \tau^{1/6} = 2,25 \text{ мг}^{2/3} \text{ сек}^{-1/2}$ (буферный раствор с рН 8 при нулевом потенциале). Полярографическая ячейка термостатировалась при $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$. Растворенный кислород удалялся продувкой аргоном.

Для выяснения влияния параллельной реакции гидролиза был использован и другой полярографический фон: буферный раствор рН 4,75 + 5% формальдегида⁹⁻¹¹, в котором наблюдалась как волна восстановления исходного аминоксифира ($E_{1/2} = -0,97 \text{ в.}$), так и волна восстановления при тех же потенциалах продукта гидролиза - соответствующего аминокспирта (оксикаламида в этих условиях не восстанавливаются).

Примеры зависимости предельного тока аминоксифира от времени представлены на рис. 3.

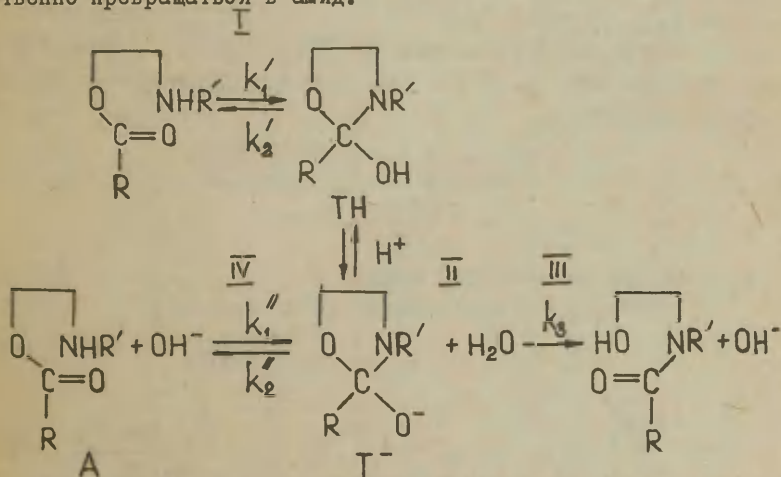
Обсуждение результатов

Результаты полярографирования в присутствии формальдегида показали, что относительное снижение волны аминоксифира во времени при полярографировании с формальдегидом (рН 4,75) примерно такое же, как и при полярографировании в отсутствие формальдегида, непосредственно в исследуемом растворе. Это позволило сделать вывод о крайне незначительном влиянии гидролиза на изученную кинетику О-N перегруппировки, что находится в согласии с данными Хансена³.

Как следует из рис. 3. принимая во внимание (I), кинетика исследованного процесса при постоянных $pH = \text{const}$ описывается уравнением первого порядка по отношению к аминоэфиру. Из наклона прямых (рис. 3) находилась экспериментальная константа скорости ($k_{\text{эксп.}}$), а деление этой константы на коэффициент (доля непротонизованной формы аминоэфира $p = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$; K_a - константа кислотной диссоциации А из работы¹² давало константу скорости О-Н перегруппировки, отнесенную к непротонизованной форме аминоэфира (рис. 4). Протонизованная форма, как известно⁴, непосредственно в реакции перегруппировки участвует. Точность нахождения $k_{\text{эксп.}}$ не ниже $\pm 8\%$ (отн.).

Для рассмотрения механизма процесса примем схему перегруппировки (2) аналогичную, как это показал Шмир¹³, аминолиза эфиров:

В этой схеме, в отличие от более ранних работ, учитываются две формы промежуточного продукта - недиссоциированная (ТН) и анион (T^-), находящиеся в состоянии равновесия. Недиссоциированная форма, как показано в¹³, не может непосредственно превращаться в амид.



Используя метод стационарных состояний и учитывая (I), на основании схемы 2 получаем следующее кинетическое уравнение.

$$\frac{di_{\text{пр}}}{dt} = \frac{(k_1' + k_1'' [\text{OH}^-]) k_3 \frac{K_1}{[\text{H}^+]}}{k_2' + (k_2'' + k_3) \frac{K_1}{[\text{H}^+]}} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} i_{\text{пр}} \quad (3)$$

где K_1 — константа кислотной диссоциации ТН; H_2O введена в константы скорости k_2'' и k_3 . В константу скорости k_1' входит константа скорости не только катализируемой стадии (I), но и кинетические слагаемые, связанные с катализом ионами буферной смеси (HPO_4^{2-} и CH_3COO^-). Эти слагаемые при pH 8 – 10,5 практически не зависят от pH, поскольку концентрации указанных ионов в данном интервале pH меняются незначительно, и поэтому константу k_1' можно условно назвать константой скорости некатализируемой стадии. Каталитическим эффектом аниона борной кислоты пренебрегаем, так как исключение этого компонента из буферной смеси практически не повлияло на кинетику.

Обозначив

$$k_{\text{эксп}} = \frac{(k_1' + k_1'' [\text{OH}^-]) k_3 \frac{K_1}{[\text{H}^+]}}{k_2' + (k_2'' + k_3) \frac{K_1}{[\text{H}^+]}} \cdot \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} \quad (4),$$

приходим к выводу, что уравнение (3) подтверждается на опыте: линейная зависимость $\lg i_{\text{пр}} - t$ при $\text{pH} = \text{const}$, т.к. при этом $k_{\text{эксп}} = \text{const}$, рис. 3).

Из уравнения (4), заменяя $[\text{H}^+]$ на $[\text{OH}^-]$, находим значение константы скорости перегруппировки непротонизованной формы аминоксифира.

$$\frac{(k_1' + k_1'' [\text{OH}^-]) \frac{k_3 K_1}{k_2' K_w} [\text{OH}^-]}{1 + \frac{(k_2'' + k_3) K_1}{k_2' K_w} [\text{OH}^-]} \quad (5)$$

K_w — ионное произведение воды.

Уравнение (5) можно привести к линейному:

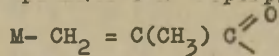
$$\frac{k_{\text{эксп}}}{P [\text{OH}^-]} = a + b [\text{OH}^-] - c \frac{k_{\text{эксп}}}{P} \quad (6)$$

где

$$a = k_1' \frac{k_3 K_1}{k_2' K_w} \quad (7) \quad b = k_1'' \frac{k_3 K_1}{k_2' K_w} \quad (8) \quad c = \frac{(k_2'' + k_3) K_1}{k_2' K_w} \quad (9)$$

Таблица I

Кинетические параметры реакции O-N перегруппировки аминоалкилметакрилатов



№ п/п	Э ф и р	$a \cdot 10^{-3}$	$b \cdot 10^{-7}$	$c \cdot 10^{-5}$	$k_1' \cdot 10^2$ мин ⁻¹	k_1'' л/м·мин	pK_a^{12}
1.	M-OCH ₂ CH ₂ NH ₂	22,5 ± 0,5	23,6 ± 2,10	1,74 ± 0,09	13,8	1450	8,70
2.	M-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	2,34 ± 0,02	1,98 ± 0,075	0,32 ± 0,01	9,8	830	9,62
3.	M-OCH ₂ CH ₂ NHCH ₃	6,86 ± 0,11	10,8 ± 0,8	0,38 ± 0,02	31,0	4900	8,96
4.	M-OCH ₂ CH ₂ NHC ₂ H ₅	4,51 ± 0,19	10,07 ± 0,9	2,27 ± 0,17	2,2	530	9,15
5.	M-OCH ₂ CH ₂ NHC ₄ H ₉ -H	7,37 ± 0,41	1,48 ± 0,14	3,82 ± 0,32	2,0	410	9,09
6.	M-OCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH=CH ₂	2,56 ± 0,11	2,41 ± 0,17	1,31 ± 0,11	2,1	200	8,36
7.	M-OCH ₂ CH ₂ NHC ₄ H ₉ -изо	4,96 ± 0,21	6,07 ± 0,46	4,10 ± 0,25	1,25	150	8,91
8.	M-OCH ₂ CH ₂ NHC ₃ H ₇ -изо	8,33 ± 0,21	1,83 ± 0,07	9,38 ± 0,27	0,91	20	9,13

Для нахождения констант a , b и c из уравнения (6) использовался метод наименьших квадратов¹⁴ с применением ЭВМ Минск-22. Значения $[\text{OH}^-]$ находились из pH с использованием коэффициента активности $f_{\text{OH}^-} = 0,76$, найденного по уравнению Дебая-Гюккеля (ионная сила 0,1). Значения констант a , b и c представлены в таблице I.

Расчетная кривая зависимости $\lg \frac{k_{\text{эксп.}}}{P}$ от pH хорошо согласуется с опытной (рис. 4). На этой кривой заметен средний, более пологий участок, и верхний и нижний, более крутые участки, приближающиеся к прямой с наклоном единица.

Физический смысл этой кинетической зависимости состоит в том, что на нижнем участке, при более низких pH , процесс идет главным образом через стадии I, II и III с лимитирующей стадией III (схема 2), скорость которой зависит от концентрации $[\text{T}^-]$. Эта концентрация в свою очередь нарастает с увеличением pH , и при этом значительно возрастает скорость процесса. С дальнейшим ростом pH скорость стадии III, увеличиваясь с ростом pH , превышает скорость стадии I, и последняя становится лимитирующей. Поскольку скорость стадии I не зависит от pH , на кинетической кривой образуется средний, более пологий участок. При еще более высоких значениях pH все заметнее возрастает роль процесса IV (катализ гидроксил-ионами), и, т.к. скорость его прямо пропорциональна концентрации $[\text{OH}^-]$, это приводит к появлению верхнего, более крутого участка, приближающегося к прямой с наклоном единица.

Используя соотношение для состояния равновесия:

$$\frac{[\text{TH}]_P}{[\text{A}]_P} = \frac{k_1'}{k_2'} \quad (10), \quad \frac{[\text{T}^-]_P}{[\text{A}]_P} = \frac{k_1'' [\text{OH}^-]}{k_2''} \quad (11)$$

и выражение для K_1 получим

$$\frac{k_1''}{k_1'''} = \frac{k_2' K_1}{k_2'' K_w} \quad (12)$$

Из (7) - (9) и (12) находим

$$k_1' \frac{a^2}{ac - b} \quad (13) \quad \text{и} \quad k_1'' = \frac{ab}{ac - b} \quad (14)$$

Рассчитанные по уравнениям (I3) и (I4) константы скорости k_1' и k_1'' представлены в таблице I, максимальная погрешность в определении констант не более $\pm 20\%$ (отн.).

Как видно из таблицы I, величины k_1' и k_1'' зависят от природы аминозфира. Однако проанализировать это влияние в отношении k_1' не представляется возможным, поскольку, как указывалось выше, эта константа состоит из суммы констант скорости некатализируемой реакции и катализируемой ионами HPO_4^{2-} и CH_3COO^- .

Влияние природы алкильных заместителей у азота на константу скорости k_1'' противоположено индукционному эффекту указанных заместителей на нуклеофильную реакционную способность атома азота аминогруппы.

Объяснить это представлением о замедленной стадии отрыва протона^{I5} от аминогруппы на основе индукционных эффектов по Тафту^{I6} нельзя, поскольку значительно выпадает из корреляции соединение с аллильным заместителем, и, кроме того, коэффициент ρ^* получается нереально большим.

Подобное поведение изученных соединений согласуется с результатами, найденными для других реакций аминов с электрофилами^{I7-20}, и может быть объяснено влиянием стерических эффектов заместителей^{I7-20}. Как и в других случаях учет стерических эффектов по уравнению Тафта^{I6} не приводит к удовлетворительным результатам. С другой стороны, применение для этих целей уравнения

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \delta^* + \sigma_{\text{E}_s^c} + \gamma \Delta^6 \quad (15)$$

учитывающего стерический эффект "шестого" атома^{21,22}, показало хорошую корреляцию (лучшие результаты с величинами E_s^c и E_s^o , с E_s корреляция значительно ухудшается (таблица 2)).

В этой корреляции параметр Δ^6 рассчитывается также как и для алкильных заместителей в алкоксирадикале эфира²². Величины δ^* , E_s^o , E_s^c и E_s взяты из²³.

Из-за отсутствия в литературе стерической константы в корреляции (I5) не рассматривалось соединение с аллильным заместителем. Решение уравнения (I5) дает для аллила $\text{E}_s^c = -0,57$.

Таблица 2

Параметры корреляции по уравнению (I5)

№ п/п	Стерическая постоянная	$\lg k_o$	ρ^*	σ	γ	R	S
1.	E_s^c	$3,63 \pm 0,06$	$-2,10 \pm 0,22$	$1,75 \pm 0,09$	$0,144 \pm 0,011$	0,998	0,041
2.	E_s^o	$3,64 \pm 0,07$	$-1,98 \pm 0,29$	$1,99 \pm 0,13$	$0,166 \pm 0,015$	0,997	0,055
3.	E_s	$3,20 \pm 0,26$	$-8,13 \pm 3,54$	$3,26 \pm 1,17$	$0,33 \pm 0,11$	0,939	0,258

Удовлетворительная корреляция получается также при использовании уравнения Свена-Скотта²⁴.

$$\lg k = a + \sigma p = (-18,4 \pm 3,9) + (4,2 \pm 0,8) p \quad (16)$$

$$(R = 0,935; S = 0,252).$$

Величины нуклеофильностей p для уравнения (I6) были взяты из работы²⁵ для соответствующих первичных аминов. Из рассматриваемой корреляции выпадает аминоэфир с первичной аминогруппой. В корреляционном анализе не рассматривается также 3-аминопропилметакрилат, поскольку, в отличие от других исследованных соединений, он содержал не две, а три метиленовые группы. Интересно отметить, что константа скорости 2-аминоэтилметакрилата выше, чем у 3-аминопропилметакрилата, что объясняется более сильным влиянием в первом случае индукционного эффекта аминогруппы через цепочку углеродных атомов.

В заключение укажем, что скорость перегруппировки 2-аминоэтилметакрилата, благодаря эффекту сопряжения, значительно ниже скорости аналогичной реакции для 2-аминоэтилацетата^{14,13}. Подобное соотношение в скоростях наблюдается и для реакции гидролиза трет.-аминоалкиловых эфиров метакриловой и уксусной кислот^{7,25}.

Л и т е р а т у р а

- I. A.P.Phillips, R.Baltzly, J. Am. Chem. Soc., 69, 200 (1947).
L.H.Welsh, J. Am. Chem. Soc., 69, 128 (1947); 71, 3500 (1949).
Д.Крам, Сб. "Пространственные эффекты в орг. химии",
ИЛ, М, 1960 стр. 297.
2. G.R.Porter, H.N.Rydon, J.A.Schofield, J. Am. Chem. Soc.,
London, 2686 (1960).
3. R.B.Martin, A.Parcell, J. Am. Chem. Soc., 83, 4835 (1961).
4. B.Hansen, Acta Chem. Scand., 17, 1307 (1963).
5. R.B.Martin, R.I.Hedrick, A.Parcell, J. Org. Chem., 29,
3197 (1964).
6. М.А.Коршунов, В.С.Михлин, Ф.Н.Боднарюк, ЖОХ, 5, 254
(1969).
7. Я.И.Турьян, Ф.К.Игнатьева, М.А.Коршунов, ЖОХ, 38, 2405
(1968): Я.И.Турьян, Ф.К.Игнатьева, М.А.Коршунов, ЖАХ,
25, 179 (1970).
8. Д.Д.Лурье, Справочник по аналитической химии, изд. "Хи-
мия" М., 1967, стр. 230.
9. Я.И.Турьян, Б.П.Жанталай, ЖАХ, 17, 1211 (1961); ЖАХ, 23,
282 (1968).
10. П.М.Зайцев, З.В.Зайцева, Укр. хим. журнал, 31, 820 (1965).
11. Т.В.Мекрюкова, Я.И.Турьян, ЖАХ, 23, 1712 (1968).
12. Я.И.Турьян, Г.С.Доколина, М.А.Коршунов, ЖОХ, 39, 1203
(1969).
13. G.L.Schmir, J. Am. Chem. Soc., 90, 3478 (1968).
14. Л.М.Батунер, М.Е.Позин, Математические методы в химичес-
кой технике, Госхимиздат, Л., 1963, стр. 488.
15. R.B.Martin, A.Parcell, R.Hedrick, J. Am. Chem. Soc., 86,
2406 (1964).
16. Р.Тафт, Сб. "Пространственные эффекты в орг. химии",
ИЛ, М., (1960), стр. 607, 652.
17. E.M.Arnett, J.G.Miller, A.R.Day, J. Am. Chem. Soc., 72,
5635 (1950).
18. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Т.В.Слюсарская, ЖОХ, 37, 1028
(1967).
19. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, ЖОХ, 38, 1969 (1968).

20. С.В.Богатков, Е.М.Черкасова, ЖОХ, 39, 1861 (1969);
В.И.Бабулина, С.В.Богатков, Е.Д.Борисова, Е.М.Черкасова,
ЖОрХ, 5, 1421 (1969).
21. M.C.Newman, J.Am.Chem.Soc., 72, 4783 (1950).
22. C.K.Hancock, B.J.Yager, C.P.Falls, O.Schreck, J. Am.
Chem. Soc., 85, 1297 (1963).
23. Д.А.Иданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органи-
ческой химии, Изд. Ростовского университета, 1966,
стр. 312.
24. C.Swain, C.Scott, J. Am. Chem. Soc., 75, 141 (1953).
25. H.Hall; J. Org. Chem., 29, 3539 (1964).
26. B.Hansen, Acta Chem. Scand., 16, 1927 (1962).

Esters of α,β -Unsaturated Acid Having Functional Group in Alkoxy Radical. XI. Kinetics and Mechanism of Acyl O-N Intramolecular Rearrangement by Polarography

V.S.Mikhlin, M.A.Korshunov, Y.I.Tur'yan,
A.K.Kobyakov

Research Institute of Monomers for Synthetic Rubber,
Yaroslavl, Polytechnical Institute, Krasnodar.

Received May 30, 1970.

Kinetics and mechanism of an acyl O-N intramolecular rearrangement has been investigated polarographically for methacrylic acid amino alkyl esters possessing the primary or secondary amino-group. The universal buffer solution at pH 8.0 to 10.5 was used.

It has been shown that the interference of hydrolysis reaction under these conditions might be ignored.

The rearrangement kinetics at constant pH may be described by the first order equation with respect to the amino ester.

The plot of logarithm of experimental rate constant being referred to an amino ester of non-protonated form versus pH features three areas, viz. lower and upper ones (these being steeper and approaching a straight line with the slope equal to unity) and a middle area which is less steep.

This type of kinetic relationship has been interpreted introducing two parallel pathways of uncatalyzed and OH^- ion catalyzed processes. The changes in the limiting stage depending on pH (Schmir reaction scheme) were also taken into account.

The kinetic equation for the pH effect on the experimental rate constant was solved by a computer. The rate constant k_1 for an intermediate anion formation catalyzed by hydroxyl ions has been found out.

1081

The effect of the nature of alkyl substituents at the nitrogen atom on the k_1'' value has been shown to be opposite to the influence of the inductive effect of these substituents on the nucleophilic reactivity of the nitrogen in amino group. This phenomenon was accounted for assuming a predominant influence of steric factors. The k_1'' values have been found to correlate well according to an equation which, in addition to the induction and steric effects of substituents, involves the steric effect of the "sixth" atom.

The k_1'' value for 2-aminoethylmethacrylate is higher than that for 3-aminopropylmethacrylate, which is due to a stronger induction effect of the amino group via a carbon chain. Owing to the conjugation effect, the k_1'' value for 2-aminoethylmethacrylate is substantially lower than the rate constant for 2-amino ethylacetate found elsewhere.

КИНЕТИКА НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО И КАТАЛИЗИРУЕМОГО УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ БЕНЗОИЛИРОВАНИЯ АРИЛАМИНА ГАЛОИДАНИГДРИДАМИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ.

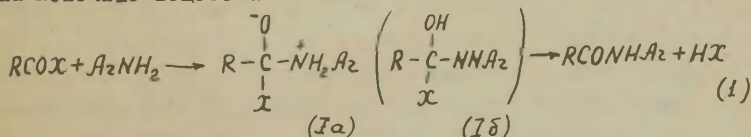
Л.М.Литвиненко, Г.В.Семенюк.

Донецкое отделение физико-органической химии ИОХ АН УССР
Донецкий государственный университет

Поступило 11 сентября 1970 г.

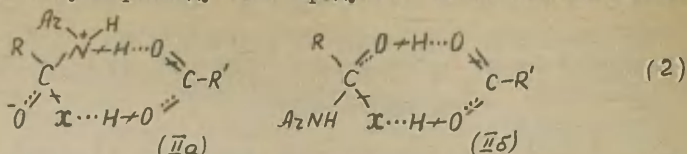
Изучена кинетика реакций бензоилброма и бензоилидида с п-анизидином в бензоле, его смесях с уксусной кислотой и результаты сопоставлены с измеренными ранее величинами для бензоилфторида и бензоилхлорида. Для некаталитических процессов данной серии рассчитана постоянная реакции χ . Каталитическая активность уксусной кислоты в этих реакциях в сильной мере зависит от способности атома галоида к образованию водородной связи, что свидетельствует о его непосредственном участии в каталитическом акте процесса ацилирования.

Ранее была изучена кинетика некаталитического и каталитического ацилирования ариламинов ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот и предложены механизмы для данных процессов [1,2]. Так при некаталитической реакции в быстрой равновесной стадии образуются промежуточные продукты присоединения (Ia) или (Iб), которые затем медленно распадаются на конечные вещества:



При каталитическом ацилировании роль карбоновой кислоты как бифункционального катализатора заключается в том, что за счет своих нуклеофильного и электрофильного центров она образует с указанными выше промежуточными продуктами циклические переходные комплексы (IIa) или (IIб), что бла-

гоприятствует распаду этих продуктов на конечные вещества:



Нетрудно заметить, что, если реакции ацилирования действительно протекают по приведенным схемам, то влияние природы уходящей группы X в ацилирующем агенте, которая непосредственно связана с реакционным центром, должно существенно сказываться на скоростях процессов. Следовательно, изучение влияния изменений в X может дать дополнительную информацию о механизме рассматриваемых реакций. В связи с этим в настоящей работе измерена кинетика некаталитического и катализируемого уксусной кислотой бензоилирования p -анизида бензоилбромидом и бензоилиодидом. Полученные результаты были сопоставлены с аналогичными данными для реакций с участием бензоилфторида и бензоилхлорида, скорости которых были исследованы ранее [3,4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Бензоилиодид синтезировали по известной методике [5] и очищали вакуумными перегонками в токе сухого азота. Так как вещество довольно неустойчиво, для приготовления кинетических растворов оно всегда использовалось только в свежеперегнанном виде.

Бензоилбромид [3], p -анизидин [6], уксусная кислота [7] и бензол [8] очищены, как указано ранее.

Кинетику реакций измеряли на спектрофотометре СФ-4А при длине волны 297 нм (и частично при 291 нм). В этой области поглощают галоидангидрид, p -анизидин и p -бензанизидид, а уксусная кислота (в случае каталитических опытов) и образующаяся по ходу процесса галогенводородная соль p -анизида (ср. [9]) здесь практически прозрачны. Причем, бромисто- и иодистоводородные соли p -анизида при используемых в этой работе концентрациях в осадок не выпадают. Так как молярный

коэффициент экстинкции образующегося п-бензанизидида значительно превышает сумму соответствующих коэффициентов для исходного галоидангидрида и п-анизидина, за ходом процесса наблюдали по увеличению суммарной оптической плотности компонентов реакционной смеси. Мы ограничились измерениями в указанной области потому, что при переходе в сторону более длинных волн молярный коэффициент экстинкции п-бензанизидида уменьшается. В коротковолновой же области поглощает бензол.

Бензольные растворы реагентов термостатировали при 25° (в случае каталитических опытов уксусную кислоту предварительно прибавляли в раствор п-анизидина). В определенное время их сливали и заполняли кювету. В связи с тем, что эти реакции протекают довольно быстро, скорость измерялась непосредственно в кювете (обычно длиной 5 и 10 см.), помещенной в термостатирующий кюветодержатель.

Некаталитические константы скорости k_0 (л/моль·сек.) и эффективные константы скорости k (л/моль·сек.) рассчитывались по уравнению второго порядка:

$$k = \frac{2,303}{t(b-2a)} \lg \frac{a}{b} \cdot \frac{b-2x}{a-x} \quad (3),$$

где α и β — исходные концентрации (моль/л) соответственно галоидангидрида и амина, x — текущая концентрация (моль/л) образующегося амида, t — время (сек.).

Для расчета величины x было использовано уравнение (4), полученное исходя из принципа аддитивности:

$$x = \frac{\mathcal{D}\ell - a\varepsilon_1 - b\varepsilon_2}{\varepsilon_3 - \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2} \quad (4),$$

где \mathcal{D} — оптическая плотность реакционной смеси, ℓ — длина кюветы в см., ε_1 , ε_2 и ε_3 — молярные коэффициенты экстинкции соответственно галоидангидрида, п-анизидина и п-бензанизидида.

Оценка точности всех вычислений характеризовалась среднеквадратичным отклонением S .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Как видно из приведенного в табл. I примера реакции бензоилирования п-анизидина бензоилбромидом в бензоле, констан-

Таблица 1.

Кинетика реакции бензоилбромид ($\alpha = 4,6 \cdot 10^6$; $\beta = 16,7 \cdot 10^6$) и бензоилиодида ($\alpha = 7,58 \cdot 10^6$; $\beta = 5,88 \cdot 10^6$) с п-анизидином в бензоле.

Бензоилбромид			Бензоилиодид		
t , мин.	k_o , л/моль·сек.	Выход, %	t , мин.	k_o , л/моль·сек.	Выход, %
3	72,2	18,5	3	185	37,2
5	59,4	24,1	4	202	48,1
8	79,4	42,4	5	203	55,4
11	73,5	49,4	6	198	60,5
16	69,8	59,2	7	203	66,4
21	80,8	71,8	9	199	73,7
26	77,7	76,7	11	209	81,0
31	81,0	82,3	13	265	90,5
$k_o = 74 \pm 2,6$ л/моль·сек.			$k_o = 208 \pm 9$ л/моль·сек.		

Таблица 2.

Константы k_o (л/моль·сек.) реакции бензоилбромид с п-анизидином при различных концентрациях исходных реагентов. Здесь и далее N — число точек, по которым рассчитана данная константа.

$\alpha \cdot 10^6$	$\beta \cdot 10^6$	k_o	N
6,89	6,25	$85,6 \pm 2,8$	7
6,89 ^{x)}	6,25	$91,5 \pm 3,6$	6
4,59	16,7	$74,2 \pm 2,6$	8
4,59 ^{x)}	16,7	$92,6 \pm 3,0$	7
7,0	25,0	$71,3 \pm 2,1$	12
7,0 ^{x)}	25,0	$74,6 \pm 1,5$	10
$k_{o, \text{ср}} = 81,6$ л/моль·сек.			

x) Измерено при 291°K

Таблица 3.

Эффективные константы k (л/моль·сек.) реакции бензоилбромид с п-анизидином в смесях бензола с добавками уксусной кислоты m (моль/л);

$$a = 7,0 \cdot 10^6; \quad b = 25,0 \cdot 10^6.$$

m	k	N
0	81,6	
0,01	$97,8 \pm 1,4$	8
0,01 ^{x)}	109 ± 3	7
0,02	119 ± 3	6
0,02 ^{x)}	112 ± 6	7
0,04	120 ± 4	11
0,04 ^{x)}	123 ± 6	9
0,05	130 ± 10	6
0,05 ^{x)}	117 ± 9	5
$k_a = 3250 \pm 550 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек.}$		

x) Измерено при 29°С

Таблица 4.

Константы k_o (л/моль·сек.) реакции бензоилиодида с п-анизидином при различных концентрациях исходных реагентов.

$a \cdot 10^6$	$b \cdot 10^6$	k_o	N
7,58	5,88	208 ± 9	8
6,44	10,0	145 ± 8	7
11,3	5,26	172 ± 11	6
10,7	10,0	241 ± 14	7
$k_o \text{ ср.} = 192 \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$			

та скорости второго порядка по ходу процесса практически не меняется и определена с удовлетворительной точностью. Чтобы подтвердить тот факт, что эта величина не случайна, мы измерили кинетику при различных концентрациях исходных реагентов. Результаты (табл.2) показывают, что константа скорости при этом остается постоянной. Кроме того, из кинетических результатов для реакции бензоилбромид с ариламидами [3], измеренных ранее потенциометрическим методом, по уравнению Хамметта мы вычислили константу скорости интересующей нас реакции с участием п-анизида, С другой стороны, эта же константа была рассчитана из данных для реакции бензоилирования п-анизида бензоилфторидом и бензоилхлоридом по корреляционному уравнению [10]:

$$\lg k - \lg k_{cm} = \gamma \tau \quad (5),$$

где τ – постоянная уходящей группы X , γ – постоянная реакционной серии. Обе рассчитанные величины совпадают с измеренной экспериментально, что свидетельствует о ее достоверности.

Результаты измерений констант скоростей реакций, идущих в бензоле, содержащем различные добавки уксусной кислоты, представлены в табл.3. Константы k растут с увеличением аналитической концентрации уксусной кислоты m (моль/л) и находятся в линейной зависимости от концентрации ее мономерной формы $m\alpha$:

$$k = k_0 + k_\alpha \cdot m\alpha \quad (6),$$

где k_α – константа скорости каталитической реакции, α – степень диссоциации димеров карбоновой кислоты на мономеры. При помощи уравнения (6) вычислили k_α (табл.3).

Аналогичным образом была измерена кинетика некаталитического и каталитического бензоилирования бензоилиодидом. Численные значения кинетической кривой для реакции бензоилиодида с п-анизидином представлены в табл.1, константы скоростей указанной реакции при различных разбавлениях – в табл.4, а эффективные константы при различных концентрациях уксусной кислоты приведены в табл.5. Указанные константы

Таблица 5.

Эффективные константы k (л/моль·сек.) реакции бензсилиодида с п-анизином в смесях бензола с добавками уксусной кислоты m (моль/л).

m	k	N
0	192	
0,01	234 ± 10	6
0,02	211 ± 15	7
0,02	250 ± 8	6
0,04	239 ± 7	10
0,05	302 ± 14	8
0,1	340 ± 16	7
0,1	293 ± 10	6
$k_A = 7150 \pm 1500 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек.}$		

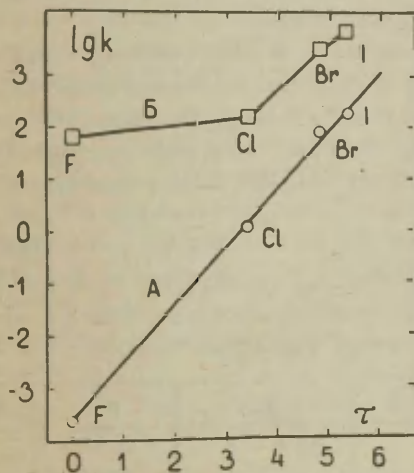


Рис.1. Зависимость величин $\lg k$, (А) и $\lg k_A$ (Б) от τ при бензоилировании п-анизида галоидангидридами бензойной кислоты.

для бензоилиодида также находятся в линейной зависимости от концентрации мономеров уксусной кислоты. К сказанному следует добавить, что как и в случае реакции бензоилиодида с морфолином в циклогексане [II], точность измерения констант ниже, чем в случае других галоидангидридов.

Результаты кинетики реакций галоидангидридов с п-анизином были обработаны при помощи уравнения (5). Как видно из рис.1А, величины $\lg k_0$ находятся в линейной зависимости от τ . Прямой на рис.1А соответствует следующее уравнение:

$$\lg k - 1,13 \tau + 3,66 = 0 \quad (\tau = 0,999) \quad (7)$$

Соблюдение в данном случае уравнения (5) подтверждает приведенный выше механизм некаталитической реакции и, в частности, то положение, что разрыв связи C-X осуществляется в определяющей скорости стадии.

Константы скорости каталитической реакции уравнению (5) не подчиняются (рис.1Б). Последнее можно объяснить тем, что в каталитической реакции уксусная кислота образует с разными по природе атомами галоида водородные связи, значительно различающиеся по своей прочности.

Различная способность атомов галоидов к образованию водородной связи очень существенно сказывается на каталитической активности уксусной кислоты. Об этом свидетельствуют данные табл.6, где приведены константы скоростей некаталитических, каталитических реакций и их отношения, характеризую-

Таблица 6.

Константы скорости k_0 (л/моль·сек.), k_n (л²/моль²·сек.) и их отношения для реакций бензоилирования п-анизида галоидангидридами бензойной кислоты.

Галоидангидрид	k_0	k_n	k_n/k_0
Бензоилиодид	192	7150	37,2
Бензоилбромид	81,6	3250	39,8
Бензоилхлорид [4]	1,21	171	141
Бензоилфторид [4]	0,000225	66,1	294000

ние каталитическую активность уксусной кислоты в этих процессах. Атомы иода и брома не образуют прочных водородных связей и каталитическая активность карбоновой кислоты в реакциях с участием бензоилиодида и бензоилбромиды невысока. Она возрастает при переходе к хлорангидриду и особенно в 10-сока при бензоилировании фторангидридом, так как из всех галогенидов атом фтора образует самую прочную водородную связь. Таким образом, полученные результаты находятся в согласии с механизмом каталитического ацилирования (см. схему 2), согласно которому уходящая группа X ацилирующего агента при катализе должна непосредственно взаимодействовать с электроноакцепторным центром карбоновой кислоты, находящимся на гидроксильном атоме водорода.

ЛИТЕРАТУРА.

- [1] Л.М.Литвиненко, Укр.хим.ж., 30, 317 (1964).
- [2] Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, Л.П.Курченко, Реакц.сп.орг.соед., Тарту, 6, вып.3, 832 (1969).
- [3] Г.В.Семенюк, Н.М.Олейник, Л.М.Литвиненко, Реакц.сп.орг.соед., Тарту, 4, вып.4, 760 (1967).
- [4] Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, Г.В.Семенюк, Укр.хим.ж., 35, 278 (1969).
- [5] D.W.Theobald, J.C.Smith, Chem. and Ind., 1958, 1007.
- [6] Л.М.Литвиненко, В.А.Савелова, ИОХ, 36, 1524 (1966).
- [7] Л.М.Литвиненко, Л.М.Александрова, Укр.хим.ж., 26, 621 (1960).
- [8] Л.М.Литвиненко, А.П.Греков, Укр.хим.ж., 20, 194 (1954).
- [9] J.P.Phillips, Spectra-structure correlation, A.P.New York, London, 1964, 96.
- [10] Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Реакц.сп.орг.соед., Тарту, 2, вып.2, 44 (1965).
- [11] M.L.Bender, J.M.Jones, J.Org.Chem., 27, 3771 (1962).

Kinetics of Non-Catalytic and Acetic Acid
Catalyzed Benzoylation of Arylamine with
Benzoyl Halides

L.M.Litvinenko, G.V.Semenyuk

Donetsk Branch of Physical Organic Chemistry,
L.V.Pissarzhevsky Institute of Physical Che-
mistry, A.S. of the Ukrainian S.S.R., Donetsk;
Donetsk State University, Donetsk

Received September 9, 1970

S u m m a r y

The kinetics of the reaction of benzoyl bromide and benzoyl iodide with p-anisidine in benzene and in mixtures of benzene and acetic acid have been investigated.

The results obtained have been compared with those obtained previously in case of benzoyl fluoride and benzoyl chloride. It has been shown that the reactivity of benzoyl halides at non-catalytical acylation increases when passing from benzoyl fluoride to benzoyl iodide, and the rate constants can be represented by a linear correlation equation using the leaving group parameter σ^- . For the reaction series studied the value of the ρ^- constant has been calculated.

In these reactions the catalytical activity of acetic acid depends on the ability of the leaving group to form the hydrogen bond, and consequently increases when passing from benzoyl iodide to benzoyl fluoride. This fact shows that the leaving group X must directly take part in the catalytical act of acylation.

ВЛИЯНИЕ АКТИВАЦИИ БЕНЗОЛЬНЫХ КОЛЕЦ В АРИЛСУЛЬФОНАТАХ НА МЕСТО РАЗРЫВА СВЯЗИ В РЕАКЦИЯХ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Р.В.Визгер, Е.Н.Оздровский, И.В.Козак, И.М.Оздровская

Львовский ордена Ленина политехнический институт
Кафедра общей и неорганической химии

Львов, УССР

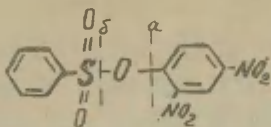
Поступило 22 сентября 1970 г.

В настоящей работе спектрофотометрическим методом исследовано взаимодействие 2,4-динитробензолсульфохлорида, этилового и фенилового эфиров 2,4-динитробензолсульфокислоты и 2,4-динитрофенилбензолсульфоната с *n*-бутиламином в 100 % диоксане. Исследование проводилось как качественно /выделение и идентификация продуктов реакции/, так и количественно /изучение кинетики реакции/. Установлено наличие арилирующих свойств для всех исследуемых субстратов. Высказано предположение о механизме реакции.

Ранее было показано, что ароматические сульфохлориды и арилсульфонаты в реакциях с водой и аминами проявляют арилирующие свойства [1-3] /разрывается связь $S-O$ /, а алкил- и алкенилсульфонаты проявляют алкилирующие свойства [4-7] /разрывается связь $C-O$ /.

Введение электроноакцепторных групп в спиртовую составляющую эфира /эфиры 2,4-динитрофенола и замещенной бензолсульфокислоты/ резко изменяет их свойства. Так, динитрозамещенные арилсульфонаты в реакциях с аммиаком, аминами и др. нуклеофильными реагентами проявляют арилирующие свойства [8-11], т.е. из двух лабильных связей "а" и "б" преимущественно разрывается связь "а", а в реакциях с водой и

щелочами разрывается связь "б" [1-3].



Реакция с алифатическими аминами, в отличие от ароматических, протекает, как по углероду ароматического кольца, так и по сере сульфогруппы [12-13]. Вместе с тем, в некоторых синтетических работах отмечалось вскользь, что реакция вещества IV с нуклеофильными реагентами идет не совсем обычно [14-15].

Учитывая выше сказанное, представляло интерес исследовать влияние активации бензольного кольца, соединенного с сульфогруппой, в соединениях типа $2,4(NO_2)_2 ArSO_2X$ ($X = OC_2H_5 - I$ $OC_6H_5 - II$ $Cl - IV$) и $ArSO_2OAr'(NO_2)_2-2,4 - III$ в реакциях с н-бутиламином на место разрыва связи и выход продуктов арилирования.

С этой целью предварительно были сняты УФ-спектры веществ I-IV /рис. 1/, из которых видно, что все они поглощают в коротковолновой области /240-320 нм/. Для сравнения, на этом же рисунке представлен спектр N-н-бутил-2,4-динитроанилина /У/, имеющий максимум поглощения в чистом диоксиде при 345 нм.

Спектры поглощения реакционных смесей вещества IV с н-бутиламином при соотношениях субстрат : реагент 1:120, 1:30, 1:10, 1:5 и 1:2 /исходная концентрация субстрата 0,001 моль л⁻¹, $t = -15^\circ C$; $\tau = 48$ час./ приведены на рис. 2. Для других субстратов, вследствие аналогии, спектры реакционных смесей не приводятся. Характер кривых вещества IV /рис. 2/ и не приведенных для веществ I-III, показывает, что во всех случаях имеет место арилкислородное расщепление связи /по "а"/ как в соответствующих эфирах /I-III/, так и в 2,4-динитробензолсульфохлориде /IV/. (см. схемы)

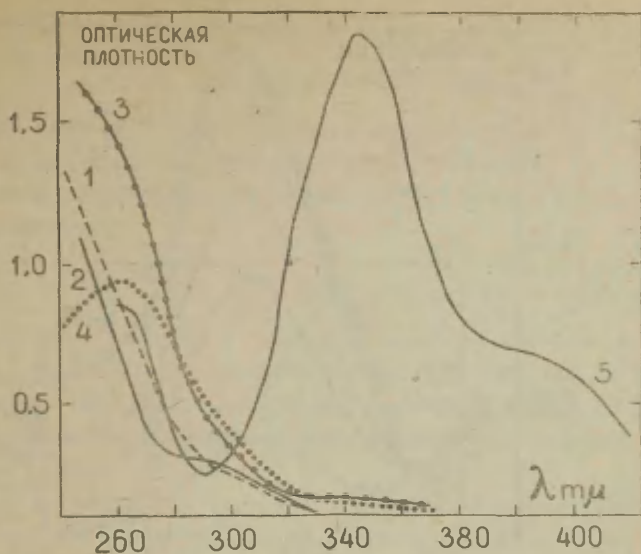
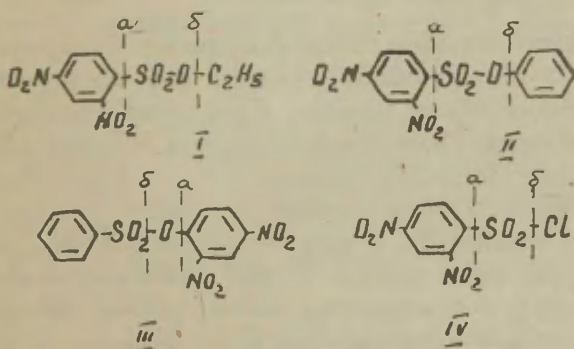


Рис. 1. УФС поглощения в 100 % диоксане:
 $2,4(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \text{SO}_2 \text{OC}_2\text{H}_5$ (1), $2,4(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \text{SO}_2 \text{OC}_6\text{H}_5$ (2),
 $\text{C}_6\text{H}_5 \text{SO}_2 \text{OC}_6\text{H}_3 (\text{NO}_2)_2$ -2,4 (3), $2,4(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \text{SO}_2 \text{Cl}$ (4),
 $2,4(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \text{NH} \text{C}_4\text{H}_9$ -н (5).



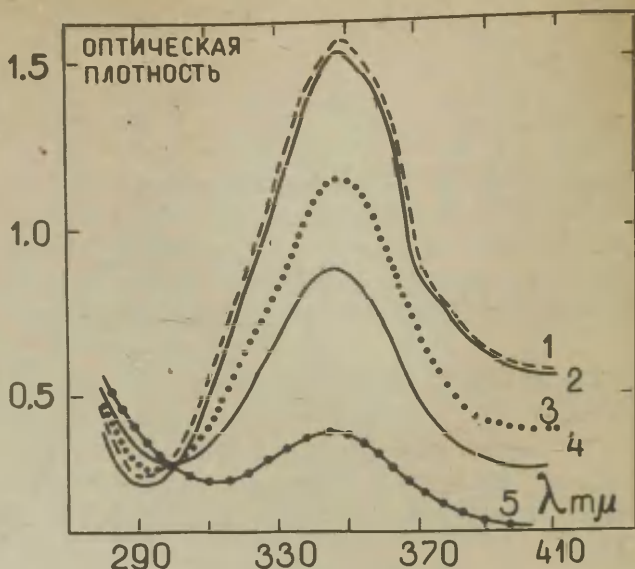


Рис. 2. УФС поглощения реакционных смесей, продуктов взаимодействия $2,4(NO_2)_2C_6H_3SO_2Cl$ с $n-C_4H_9NH_2$ при соотношениях реагентов: 1:120 /1/, 1:30 /2/; 1:10 /3/; 1:5 /4/ и 1:2 /5/.

Для количественной оценки реакционной способности субстратов I–IV изучена кинетика реакции этих соединений с n -бутиламином в чистом диоксане в интервале температур 10–50° при различных соотношениях реагентов. С целью сопоставления арилирующих свойств веществ I, II, IV с изученным ранее веществом III, а также другими реакциями у углерода ароматического кольца [16], в табл. I приведены данные для соотношения субстрат : реагент 1:120°. Изучение кинетики реакции проводилось в термостатированной кювете. Методика исследования и расчет констант скоростей приведены в работах [10, 11] по изучению арилирующих свойств эфиров замещенной бензолсульфокислоты и 2,4-динитрофенола. Во всех случа-

ях константы скоростей реакции сохраняют хорошее постоянство во времени.

Таблица I.

Влияние природы и положения активирующих групп /X.Y/ в XArSO_2 на скорость арилирования н-бутиламина /исходная концентрация субстрата 0,0002 моль л⁻¹, $\lambda = 345 \text{ нм}$ /.

X	Y	Выход в % по С	$K_c \cdot 10^3$		E_a	ΔS^\ddagger	$\lg A$
			30°	50°			
$2,4(\text{NO}_2)_2$	OC_2H_5	99,80	$12,66 \pm 0,019$	$22,65 \pm 0,025$	7,64	-44,35	3,47
$2,4(\text{NO}_2)_2$	OC_6H_5	99,90	$13,10 \pm 0,025$	$28,67 \pm 0,038$	8,00	-42,80	3,87
H	$2,4(\text{NO}_2)_2$	100	$113,29 \pm 0,010$	$190,50 \pm 0,018$	5,20	-47,71	2,80
$2,4(\text{NO}_2)_2$	OC_6H_3	99,58	$5,77 \pm 0,045$	$11,47 \pm 0,022$	7,35	-46,58	3,00
	Cl						

х/ Размерность величин:

k - л моль⁻¹сек⁻¹

E_a - ккал моль⁻¹

ΔS^\ddagger - кал град⁻¹моль⁻¹

A - л моль⁻¹сек⁻¹

Из данных табл. I следует, что по своей реакционной способности исследуемые вещества располагаются в ряд:

III > II > I > IV

20,0 : 2,30 : 2,2 : 1 ,

т.е. влияние электроноакцепторных нитрогрупп более сильно, если они находятся в спиртовой составляющей эфира. Энергия активации рассчитывалась графически /рис. 3/. Линейная зависимость между величинами $\lg k_2$ и T^{-1} свидетельствует о том, что реакция арилирования веществами I-IV н-бутиламина подчиняется уравнению Аррениуса.

Близость значений энергетических параметров в случае веществ I, II, IV с веществом III, говорит в пользу механизма ароматического нуклеофильного замещения. Высокие отрицательные значения энтропии активации говорят о большой упорядоченности промежуточного комплекса.

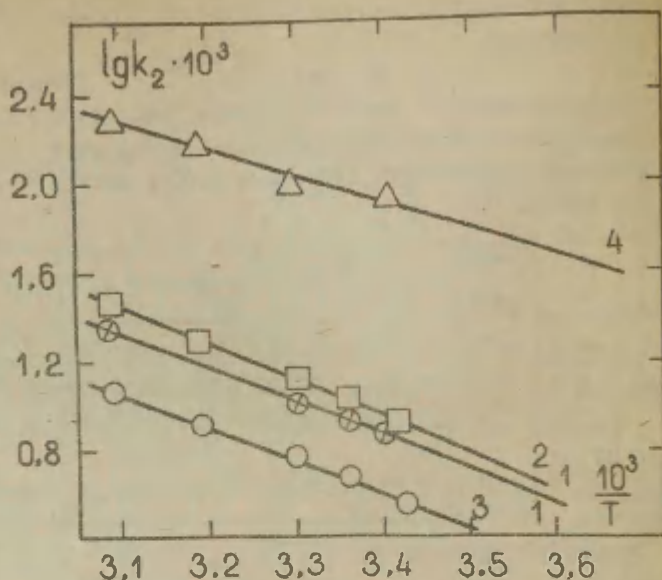
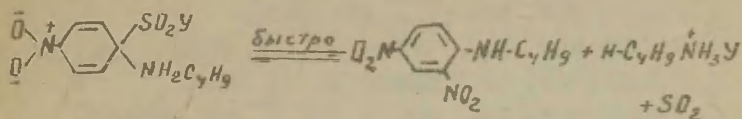
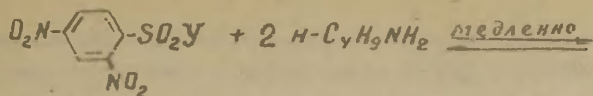


Рис. 3. Зависимость $\lg k_2$ от T^{-1} для реакции взаимодействия соединений типа $2,4(NO_2)_2 ArSO_2X$ /при $X = OC_2H_5$ - 1, OC_6H_5 - 2, Cl - 3 и $ArSO_2OAr(NO_2)_2-2,4$ - 4 с н-бутиламином в 100 % диоксане.

Сопоставляя результаты, полученные нами, а также данные работ [14,15], можно предположить, что реакция арилирования н-бутиламина веществами 1-1У осуществляется через образование реакционного комплекса хинонидного строения /об этом свидетельствуют и качественные исследования - интенсивное окрашивание реакционных смесей в первый момент смешения реагентов/ согласно схеме /приводится для веществ 1,II,1У/.

Механизм реакции вещества III с н-бутиламином приведен в работе [13].



Экспериментальная часть.

Взаимодействие веществ I-IV с н-бутиламином.

Растворы 2,4-динитробензолсульфохлорида /0.01 м/ и н-бутиламина /0.05 м/ в 25 мл чистого диоксана смешивались и выдерживались при комнатной температуре в течение 24 часов. В момент смешения наблюдалось интенсивное окрашивание реакционной смеси, исчезающее через несколько секунд. На следующий день смесь обрабатывалась 10-кратным /по об'ему/ количеством 2 % HCl /для связывания избытка амина и перевода хлоргидрата амина в раствор/, потом теплым 2 %-ным раствором NaOH /для связывания непрореагировавшего сульфохлорида/ и экстрагировалась бензолом. Бензольная вытяжка промывалась несколько раз водой, высушивалась над прокаленным MgSO_4 и осторожно упаривалась. Выпавшие желтые кристаллы перекристаллизовывались из спирта. Выход продуктов реакции в наших условиях 78-81 %, температура плавления 89-89,5°C, % N - 17,42. Физико-химические константы синтезированного вещества соответствуют N-н-бутил-2,4-динитроанилину /т.пл. 89-90°C, % N - 17,57/. УФ-спектры идентичны. Аналогично проводили реакцию в случае взаимодействия эфира III, выход 85-90 %. Эфиры I-II были исследованы только спектраль-

но — сопоставлением оптической плотности соответствующих реакционных смесей веществ I—П с оптической плотностью вещества У на максимуме поглощения последнего.

Л и т е р а т у р а

1. Р.В.Визгерт, ЖОХ, 28, 1873 /1958/.
2. Р.В.Визгерт, Е.К.Савчук, ЖОХ, 28, 2114 /1958/.
3. Р.В.Визгерт, Усп. химии, 32, 3 /1963/.
4. Р.В.Визгерт, Укр. хим. ж. 20, 3, 272 /1954/.
5. Р.В.Визгерт, Е.К.Савчук, ЖОХ, 26, 2261 /1956/.
6. Я.П.Беркман, Р.В.Визгерт, Укр. хим. ж. 19, 185 /1963/.
7. Р.В.Визгерт, Р.В.Сендега, Сб. "Реакц. спос. орг. соед.", т. VI, 197 /1969/.
8. Р.В.Визгерт, Я.П.Беркман, ЖОХ, 28, 2119 /1958/.
9. Р.В.Визгерт, ЖОХ, 30, 3, 440 /1960/.
10. Р.В.Визгерт, С.М.Ковоненко, И.М.Оздровская, ЖОрХ, т. I, 264 /1965/.
11. И.М.Оздровская, Р.В.Визгерт, Сб. "Реакц. спос. орг. соед.", т. III, 146 /1966/.
12. Р.В.Визгерт, ЖОХ, 30, 3438 /1960/.
13. Р.В.Визгерт, И.М.Оздровская, Е.Н.Оздровский, ЖОрХ, т. IV, 1812 /1968/.
14. А.И.Киприянов, А.И.Телмачев, ЖОХ, 27, 486 /1957/.
15. *Jenks, Carriula, J. Am. Chem. Soc.* 82, 1778 /1960/.
16. Р.В.Визгерт, И.М.Оздровская, В.П.Назаретян, Л.М.Ягульский, ЖОрХ, том IV, 1511 /1968/.

The Influence of Activation of Benzene Rings
in Aryl Sulfonates on the Position of Bond
Braking in the Reactions with Nucleophilic
Reagents

R.V.Vizgert, E.N.Ozdrovsky, I.V.Kozak,
I.M.Ozdroskaya

Department of General and Inorganic Chemist-
ry, Lvov Polytechnical Institute, Lvov

Received September 20, 1970

S u m m a r y

The interaction of ethyl (I) and phenyl (II) esters of 2,4-dinitrobenzenesulfonic acids, 2,4-dinitrophenyl benzenesulfonate (III), and 2,4-dinitrobenzenesulfochloride (IV) with n-butylamine in pure dioxan has been investigated. The spectrophotometrical method was used. The reactions have been studied both qualitatively - the reaction products isolated and identified, reaction mixtures composed and followed spectrometrically (see Figs. 1 and 2 in the Russian text) - and quantitatively - kinetics studied at various temperatures at the ratio substrat:reagent = 1:120. The results of the kinetic study are given in Table 1. The activation energy has been evaluated graphically (see Fig. 3). The data obtained allowed the arylation ability of the compounds I - IV to be stated. Considering the reactivity a sequence $III > II > I > IV$ can be established.

A reaction mechanism has been suggested.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ШМИДТА. IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТОФЕНОНОВ С АЗОТИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Г.Ф.Терещенко, Г.И.Колдобский, А.С.Енин, Л.И.Багал

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета
Ленинград, Л-13, Московский пр., 26

Поступило 1 октября 1970 г.

Изучена кинетика реакции Шмидта с замещенными ацетофенонами в водных растворах серной кислоты. Зависимость константы скорости реакции второго порядка от H_0 имеет вид кривой с максимумом и хорошо описывается кислотно-основным равновесием исходных реагентов. Обсуждено поведение коэффициентов активности различных форм кетона и азотистоводородной кислоты. Рассчитанные истинные константы скорости реакции коррелируются электрофильными константами заместителей σ^+ . Стадией, определяющей скорость реакции Шмидта с ацетофенонами, является нуклеофильное присоединение непротонированной азотистоводородной кислоты к протонированному кетону. Накопления промежуточных продуктов в ходе реакции не происходит. Активационные параметры реакции согласуются с обсуждаемым механизмом.

Секстетные перегруппировки у атома азота, к которым относят и реакцию Шмидта, характеризуются отрицательной величиной реакционной константы [1-5]. Вместе с тем найдено, что реакция Шмидта с некоторыми ароматическими кетонами ускоряется при введении электроноакцепторных заместителей [6]. В связи с этим мы изучили кинетику реак-

ции ряда замещенных ацетофенонов с азотистоводородной кислотой в водных растворах серной кислоты (табл. 1).

Таблица 1

Кинетика реакции замещенных ацетофенонов с азотистоводородной кислотой в водных растворах серной кислоты

$\% \text{H}_2\text{SO}_4$	H_2O	к, л/моль·сек	$\% \text{H}_2\text{SO}_4$	H_2O	к, л/моль·сек
Ацетофенон, 10°					
61.3	-4.71	0.016	78.1	-7.22	0.53
62.4	-4.85	0.038	71.8	-6.20	0.47
64.6	-5.14	0.070	80.0	-7.52	0.31
68.6	-5.72	0.28	84.5	-8.22	0.043
72.4	-6.30	0.46	84.5	-8.22	0.050
76.6	-6.98	0.56	86.0	-8.45	0.024
п-Нитроацетофенон, 10°					
69.1	-5.79	0.016	86.0	-8.44	0.92
72.4	-6.30	0.080	90.4	-9.09	0.29
75.9	-6.86	0.41	91.5	-9.25	0.15
79.9	-7.50	1.10	94.2	-9.62	0.10
83.1	-8.00	0.88			
м-Нитроацетофенон, 10°					
77.6	-7.14	0.59	88.6	-8.84	0.28
79.0	-7.36	0.76	91.1	-9.20	0.098
81.6	-7.76	0.72	92.4	-9.38	0.047
84.9	-8.28	0.58	94.6	-9.68	0.024
86.4	-8.52	0.38			
п-Метоксиацетофенон, 15°					
61.3	-4.71	0.027	69.8	-5.90	0.073
64.8	-5.16	0.040	74.5	-6.64	0.059
67.9	-5.62	0.070			

Ранее на примере 2-гексанона нами было показано, что константа скорости реакции Шмидта второго порядка при увеличении концентрации серной кислоты растет, достигая предела, а затем падает [7]. Подобная зависимость характерна и для исследованных замещенных ацетофенонов (рис. 1).

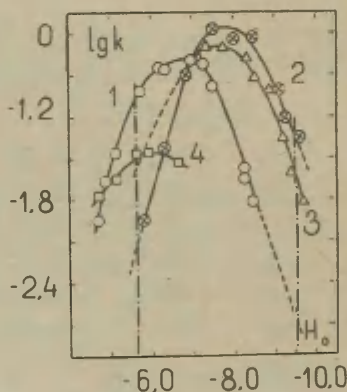


Рис. 1. Зависимость между $\lg k$ и H_0 в реакции Шмидта.

1 - ацетофенон, 2 - п-нитроацетофенон, 3 - м-нитроацетофенон, 4 - п-метоксиацетофенон.

Оба реагента, кетон и азотистоводородная кислота, ведут себя в растворах серной кислоты как основания [8,9]. Следовательно, в реакционном растворе эти соединения присутствуют в двух формах - протонированной и непротонированной. Кроме того, азотистоводородная кислота, наполовину протонированная при $H_0 = -6.9$ [8], может подвергаться повторному протонированию ($pK_3 = -10.9$ [8]). Полагая, что первым актом реакции является взаимодействие протонированного кетона с непротонированной азотистоводородной кислотой, зависимость наблюдаемой константы скорости реакции k от H_0 можно выразить следующим уравнением [7]. Значения H_0 из работы [10].

$$k = \frac{k' \cdot h_0}{K_I \left(1 + \frac{h_0}{K_I}\right) \left(1 + \frac{h_0}{K_2} + \frac{h_0 \cdot h_0}{K_2 \cdot K_3}\right)} \quad (1)$$

1104

где h_+ - кислотность для однозарядных катионов [11], K_1 , K_2 , K_3 - константы основности кетона, азотистоводородной кислоты и однопротонированной азотистоводородной кислоты соответственно.

Уравнение (1) справедливо при соблюдении следующих равенств отношений коэффициентов активности:

$$\frac{f_{RCOR'} \cdot f_{HN_3}}{f_{\pm}} = \frac{f_B}{f_{BH^+}}, (2) \quad \frac{f_{RCOR'}}{f_{RC(OH)R'}} = \frac{f_B}{f_{BH^+}}, (3)$$

$$\frac{f_{HN_3}}{f_{H_2N_3^+}} = \frac{f_B}{f_{BH^+}}, (4) \quad \frac{f_{H_2N_3^+}}{f_{H_3N_3^{++}}} = \frac{f_{BH^+}}{f_{BH_2^{++}}}, (5)$$

где f_{\pm} - коэффициент активности активированного комплекса, f_B/f_{BH^+} и $f_{BH^+}/f_{BH_2^{++}}$ - отношения коэффициентов активности гамметовских индикаторов и индикаторов Бранда [11], $f_{RCOR'}$, f_{HN_3} и т.д. - коэффициенты активности кетона, азотистоводородной кислоты и их соответствующих форм.

Равенства (4) и (5), как и ранее [7], постулируются ввиду отсутствия экспериментальных данных. По поводу равенства (3) в литературе имеются противоречивые данные [12, 13]. В первом приближении нами принято, что ацетофеноны ведут себя подобно гамметовским основаниям. Коэффициент активности азотистоводородной кислоты остается неизменным в широком интервале кислотности [8]. В таком случае, если основной вклад в изменение коэффициента активности активированного комплекса вносится зарядом, то соотношение (2) будет по поведению близко к соотношению (3).

На рис. 2 показаны корреляционные зависимости согласно уравнению (1). Уравнения прямых, рассчитанные по методу наименьших квадратов, приведены в табл. 2. Наклоны прямых несколько отличаются от единицы, однако, принимая во внимание величину вероятной погрешности следует считать, что сделанные допущения относительно соотношений коэффициентов активности являются в первом приближении верными.

Хорошее совпадение найденных экспериментально и вычисленных по формуле $H_0^{\text{макс.}} = (pK_1 + pK_2)/2$ (pK_1 - константа ос-

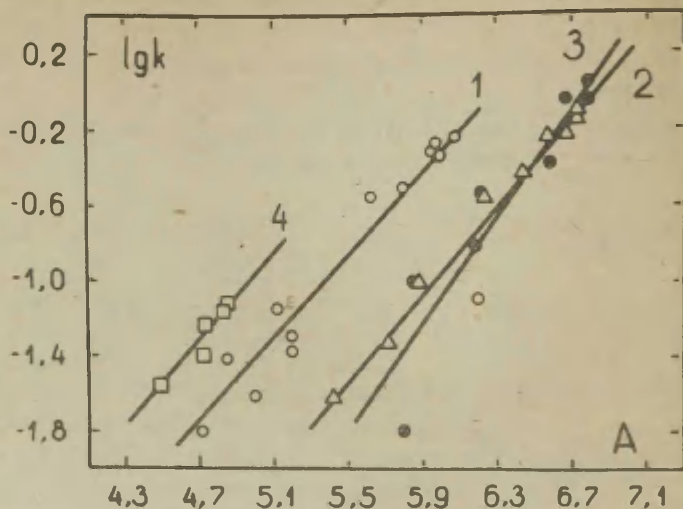


Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от $A = -H_0 - \lg(1 + h_0/K_1) - \lg(1 + h_0/K_2 + h_0 h_4/K_2 K_3)$ в реакции Шмидта с замещенными ацетофенонами. 1 - Ацетофенон, 2 - м-нитроацетофенон, 3 - п-нитроацетофенон, 4 - п-метоксиацетофенон.

Таблица 2

Кетон	pK_a [9]	Корреляционное уравнение	r	s
Ацетофенон	- 6.56	$k = 1.15 \pm 0.08 A - 7.17 \pm 0.42$	0.979	0.13
м-Нитроацетофенон	- 8.26	$k = 1.15 \pm 0.06 A - 7.81 \pm 0.40$	0.994	0.07
п-Нитроацетофенон	- 8.66	$k = 1.22 \pm 0.21 A - 8.28 \pm 1.32$	0.916	0.20
п-Метоксиацетофенон	- 4.93	$k = 1.27 \pm 0.24 A - 7.30 \pm 1.14$	0.953	0.06

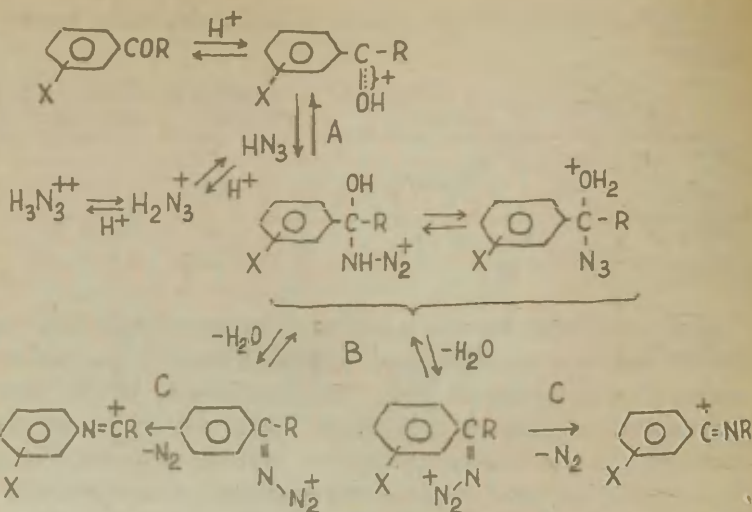
новности кетона, pK_2 - константа основности HN_3) [7] значений функции кислотности, соответствующих максимальной на-

блюдаемой скорости, также подтверждает высказанное предположение:

	Ацетофенон	м-Нитроацетофенон	п-Нитроацетофенон	п-Метоксиацетофенон
$k_{\text{макс. расчет.}}$	- 6.8	- 7.6	- 7.8	- 5.9
$k_{\text{макс. exper.}}$	- 6.8	- 7.5	- 7.8	- 5.9

При взаимодействии 2-гексанона с азотистоводородной кислотой скорость выделения азота равна скорости расхода азотистоводородной кислоты [14]. Это показывает, что по мере прохождения реакции не происходит накопления промежуточных продуктов, а равновесия сдвинуты в сторону исходных продуктов. Однако методика определения расхода азотистоводородной кислоты не исключает полностью возможности быстрого сдвига равновесий в реакционной смеси в момент остановки процесса. Для решения этого вопроса в настоящей работе измерены скорость выделения азота и скорость расхода ацетофенона в растворе серной кислоты одной концентрации. Изменение концентрации ацетофенона контролировали спектрофотометрически; реакцию проводили непосредственно в кювете. Удовлетворительное совпадение обеих констант скорости ($k = 0.045$ л/моль·сек – по азоту, $k = 0.053$ л/моль·сек – по кетону) убедительно подтверждает сделанное предположение об отсутствии промежуточных веществ в заметных количествах.

Полученные результаты и значительный обратный кинетический изотопный эффект для ацетофенона и 2-гексанона [15] однозначно указывают, что основной реакции предшествует протонирование исходных реагентов с последующим взаимодействием протонированного кетона с непротонированной азотистоводородной кислотой. В целом кинетические данные хорошо согласуются со следующим механизмом реакции [16]



Принципиально не исключена возможность реакции между непротонированными формами кетона и азотистоводородной кислоты. Однако в этом случае скорость реакции, очевидно, несоизмеримо мала по сравнению со скоростью основного направления.

В рамках найденной корреляции (рис. 2) можно предположить, что лимитирующей стадией процесса может быть любая из трех: А, В или С. В зависимости от этого истинная константа скорости является либо константой скорости элементарной стадии, либо произведением её на одну или две константы равновесия предыдущих быстрых стадий [14]. При этом величина константы скорости элементарной стадии постоянна и не зависит от функции кислотности.

Полученные результаты позволяют вскрыть причину расхождения приведенных в литературе [6,17] данных о влиянии заместителей на скорость реакции. В работе [17] приведены относительные скорости замещенных ацетофенонов с азотистоводородной кислотой в 67.8% H_2SO_4 ($\text{H}_0 = -5.60$). Относительно ацетофенона эти величины п-метил-, м-бром-, м-нитро-, п-нитро-, п-метоксиацетофенона равны 9.5, 0.58, 0.10, 0.15, 0.38 соответственно. За исключением п-метоксиацетофенона,

прослеживается тенденция к увеличению скорости при введении электронодонорных заместителей и наоборот. Уменьшение скорости при введении электроноакцепторных заместителей ($H_0 = -5.60$) хорошо видно и на рис. 1 (пунктиром обозначены экстраполированные участки кривых).

На основании сравнения времени полупревращения реакции в работе [6] сделаны противоположные выводы о влиянии заместителей. Реакцию проводили в присутствии конц. H_2SO_4 [6] (вероятно, $\sim 93\%$, $H_0 \sim -9.5$). Действительно, в этой области функции кислотности скорость реакции м-нитро и п-нитроацетофенона выше, чем для ацетофенона (рис. 1).

Таким образом, сравнение наблюдаемых скоростей не может служить критерием для выводов о влиянии заместителей в реакции Шмидта. Определяемые экспериментально скорости зависят не только от природы кетона, но и от кислотно-основного равновесия исходных реагентов.

Последнее обстоятельство позволяет объяснить неудачные попытки провести реакцию Шмидта в среде эфира и диоксана [В]. Поскольку эфир и диоксан являются гораздо более сильными основаниями ($pK_a = -3.59$ и -3.22 соответственно [19]) по сравнению с используемыми кетонами, серная кислота, присутствующая в каталитических количествах, расходуется на протонирование растворителя, а не субстрата. В реакцию же с азотистоводородной кислотой вступает только протонированная форма кетона.

Обнаруженная ранее [20] прямопропорциональная зависимость между скоростью реакции Шмидта с кетонами и функцией кислотности, справедлива только для узкой области концентрации серной кислоты — до $H_0^{\text{макс}}$. Поэтому найденная в работе [21] обратнопропорциональная зависимость $\lg k - H_0$ не должна выглядеть аномальной. Эти данные хорошо объясняются кислотно-основным равновесием исходного фенантренина ($pK_a = -7.2$ [22]) и азотистоводородной кислоты, поскольку эксперименты проводились в области $H_0 = -8 \div -9$, т. е., $H_0 > H_0^{\text{макс}}$. Хотя оба реагента большей частью присутствуют в таких растворах в протонированной форме, в действительности реагирует протонированная форма кетона с непротони-

рованной азотистоводородной кислотой, а не с H_2N_3^+ или H_3N_3^+ , как полагают авторы [21].

Более правильной мерой сравнения реакционной способности кетонов в реакции Шмидта являются истинные константы скорости реакции (k' в уравнении 1), не зависящие от кислотности среды. Эти величины могут быть определены как по уравнению (1) подстановкой вместо k легко определяемой $k_{\text{макс.}}$, так и по уравнениям линий регрессии (Табл. 2). Найденные этими двумя методами истинные константы скорости, за исключением п-метоксиацетофенона, хорошо совпадают между собой:

К е т о н	Из уравнения (1) по $k_{\text{макс.}}$, $\frac{\text{л}}{\text{моль-сек}}$	Из уравнения табл. 2, $\frac{\text{л}}{\text{моль-сек}}$
Ацетофенон	$k = 1.67, 10^0$	$k = 1.98, 10^0$
м-Нитроацетофенон	$k = 25.7, 10^0$	$k = 27.9, 10^0$
п-Нитроацетофенон	$k = 73.6, 10^0$	$k = 71.1, 10^0$
п-Метоксиацетофенон	$k = 0.093, 15^0$	$k = 0.15, 15^0$

На рис. 3 показана корреляция $\lg k'^*$ электрофильными константами заместителей Брауна, σ^+ ($\rho = 1.79 \pm 0.08$, $\tau = 0.998$, $\varsigma = 0.10$). По-видимому, переходное состояние лимитирующей стадии стабилизируется прямым полярным сопряжением.

Как уже отмечалось, истинная константа скорости может быть в зависимости от лимитирующей стадии либо константой скорости элементарной стадии, либо произведением её на одну или две константы равновесия предыдущих быстрых стадий [14]: k_1 , k_2K_1 или $k_3K_1K_2$. Здесь k_1 , k_2 , k_3 — константы скорости прямых реакций стадий А, В, С соответственно, K_1 , K_2 — константы равновесий стадий А и В соответственно. Если скорость процесса определяется первой стадией А ($k' = k_1$), то найденная реакционная константа равна реакционной константе элементарной стадии. В остальных двух случаях, когда процесс лимитируется стадиями В или С, она является величи-

* Найдено делением свободного члена на коэффициент у А.

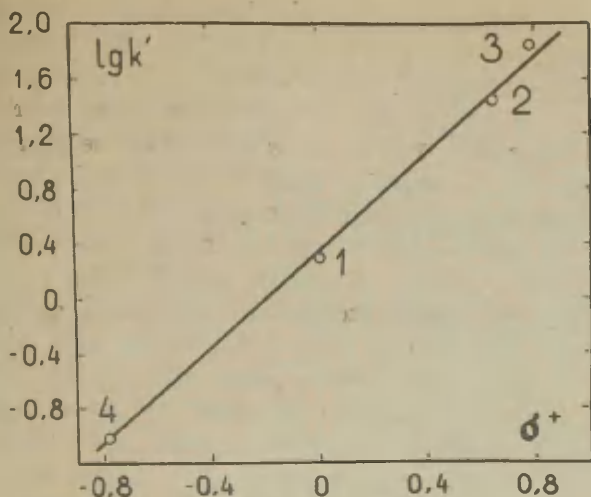


Рис. 3. Зависимость $\lg k'$ от σ^+ в реакции Шмидта с замещенными ацетофенонами. 1 - Ацетофенон, 2 - м-нитроацетофенон, 3 - п-нитроацетофенон, 4 - п-метоксиацетофенон.*

ной суммарной: $\rho_2 + \rho'$ или $\rho_3 + \rho' + \rho''$, где ρ_2, ρ_3 - реакционные константы стадий В, С; ρ', ρ'' - относятся к равновесиям этих стадий, когда они быстрые. Можно ожидать, что знаки ρ_1 и ρ' , а также ρ_2 и ρ'' совпадают [23].

Рассмотрим все три стадии в отдельности. Исследование перегруппировки Шмидта с бензгидролами показало, что миграционная способность радикала увеличивается при введении электронодонорных заместителей [1]. Данный вывод основан на определении соотношения получаемых бензальдегидов. Хотя измерения по конечным продуктам в реакции Шмидта могут иногда приводить к необоснованным выводам, в данном случае процесс во многом лишен обычных сложностей. Поэтому есть основания полагать, что определенная реакционная константа (-2.03) отражает влияние заместителей на переходное состояние стадии перегруппировки. В качестве дополнительного до-

* Пересчитано для 10^0 ($k = 0.092$ л/моль·сек).

казательства следует указать, что реакционные константы перегруппировок Гофмана [3], Лоссена [4] также отрицательны (- 2.58 и - 2.51 соответственно).

Известно, что дегидратация (стадия В) ускоряется при введении электронодонорных заместителей [23]. Только стадия нуклеофильного присоединения к карбонильной группе имеет положительную реакционную константу [23]. Например, реакционная константа образования циангидрина равна 2.33 [23].

При медленной стадии перегруппировке (С) $\rho_{\text{набл.}} = \rho_3 + \rho' + \rho''$, где $\rho_{\text{набл.}}$ - экспериментально наблюдаемая реакционная константа; в нашем случае она равна 1.79. Из трех слагаемых ρ_3 и ρ'' отрицательны, а ρ' положительно. Так как ρ' и ρ_3 довольно близки по абсолютной величине, $\rho_{\text{набл.}}$ должна быть отрицательной. Следовательно, этот вариант мало вероятен.

При медленном элиминировании (В) $\rho_{\text{набл.}}$ в принципе может быть положительной, однако, в силу близости абсолютных значений ρ_2 и ρ' она не должна быть значительно больше нуля. Наиболее вероятно, что определяющей является стадия присоединения азотистоводородной кислоты к кетону (А). Это хорошо согласуется как со знаком $\rho_{\text{набл.}}$, так и с её абсолютной величиной. Возможно, не случайно $\rho_{\text{набл.}}$ по абсолютной величине близка к реакционной константе для основности ацетофенонов (2.17 [9]). Энтальпии реакции Шмидта (табл. 3) относятся непосредственно к лимитирующей стадии, поскольку

Таблица 3

Активационные параметры реакции Шмидта

К е т о н	E_a , ккал/моль	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , е.е.
Ацетофенон	11.5	10.9	- 18.5
м-Нитроацетофенон	11.3	10.7	- 14.0
п-Нитроацетофенон	14.9	14.3	+ 0.6
п-Меток시아цетофенов	13.8	13.2	- 16.5

накопления промежуточных продуктов не происходит. Их абсолютные значения характерны для реакций нуклеофильного при-

соединения к карбонильной группе.

Энтропии активации являются в данном случае величинами суммарными, поэтому их интерпретация довольно сложна. В какой-то мере можно воспользоваться аналогией с реакцией Шмидта с алкилкарбоновыми кислотами. При лимитирующей процесс перегруппировке авторы [5] объяснили небольшие отрицательные значения энтропии активации (-6 э.е.) результатом суммирования отрицательной энтропии стадии присоединения HN_3 к карбонильному углероду и, вероятно, положительной (выделение азота) энтропии стадии перегруппировки. Гораздо более отрицательные значения энтропии активации для реакции Шмидта с ацетофенонами (табл. 3) лучше согласуются с предположением об определяющем скорость бимолекулярном присоединении азотистоводородной кислоты к кетону.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азид натрия очищали как описано ранее [14]. Ацетофенон марки "х.ч." дважды перегоняли на ректификационной колонке, отбирая фракцию с т. кип. 202.3° (760 мм) [25]. м-Нитроацетофенон и п-нитроацетофенон были получены известными методами [26, 27] с т. пл. 81° и 80° соответственно после многократной перекристаллизации из этилового спирта. п-Метоксиацетофенон, т. пл. $38 - 39^\circ$ после кристаллизации из гексана [28].

Растворы серной кислоты готовили разбавлением 96%-ной H_2SO_4 марки "о.ч." дважды дистиллированной водой. Концентрацию определяли потенциометрическим титрованием 0.1 н. раствором NaOH с точностью $\pm 0.1\%$.

Все измерения скоростей реакции проводили волюмометрическим методом [14]. Вероятная относительная погрешность констант скорости $\pm 10\%$. Определение скорости реакции по расходу ацетофенона выполняли спектрофотометрически (СФ-4А), проводя реакцию в кювете с термостатируемым блоком ($15.0 \pm 0.1^\circ$). К раствору кетона в 62.9% H_2SO_4 добавляли 10 мл раствора азида натрия в этой же кислоте. Полученный раствор быстро перемешивали и помещали в кювету, находящуюся в термостатируемом блоке. Временем начала реакции считали время слива исходных растворов. Начальная концентрация кетона в

реакционном растворе $5.67 \cdot 10^{-4}$ м. азида натрия - $12.55 \cdot 10^{-4}$ м. Все растворы и посуду термостатировали. Рабочая длина волны 300 нм. Поглощение ацетанилида, азотистоводородной кислоты не учитывали ($\epsilon_{\text{кетона}}^{300} = 1493$, $\epsilon_{\text{амида}}^{300} = 5.2$, $\epsilon_{\text{HN}_3}^{300} \ll 4$). Поглощением метилбензамида, который согласно литературным данным образуется в количестве $\sim 5\%$ [24], также можно пренебречь. Константа скорости реакции 0.053 ± 0.002 л/моль·сек

Л и т е р а т у р а

1. B.F.Tietz, W.E.McEwen, J.Am.Chem.Soc., 77, 4007 (1955).
2. L.H.Briggs, J.W.Lyttleton, J.Chem.Soc., 1943, 421.
3. C.B.Hauser, N.B.Renfrow, J.Am.Chem.Soc., 59, 121 (1937).
4. B.D.Bright, C.R.Hauser, J.Am.Chem.Soc., 61, 618 (1939).
5. Shung-Yan Lee, Diss.Abstr., 27B, 3041 (1967).
6. J.Mirek, Bull.Acad.Polon.Sci., 10, 421 (1962).
7. Г.И.Колдобский, Г.Ф.Терещенко, Л.И.Багал, ЖОрХ, 6, № 12
8. T.A.Bak, E.L.Prestgaard, Acta Chem.Scand., 11, 901 (1957).
9. B.Stewart, K.Yates, J.Am.Chem.Soc., 80, 6355 (1958).
10. М.И.Винник, Усп. химии, 35, 1922 (1966).
11. J.C.Brand, W.C.Horning, M.B.Thornlee, J.Chem.Soc., 1952, 1374.
12. C.C.Greig, C.D.Johnson, J.Am.Chem.Soc., 90, 6453 (1968).
13. R.J.Zalewski, G.E.Dunn, Can.J.Chem., 46, 2469 (1968).
14. Г.Ф.Терещенко, Г.И.Колдобский, Л.И.Багал, ЖОрХ, 6, 1132 (1970).
15. Г.Ф.Терещенко, Г.И.Колдобский, Л.И.Багал, ЖОрХ, 6, № II (1970).
16. P.A.S.Smith, Molecular Rearrangements, Ed. by P.Mayo, New York, London, 1963, p.507.
17. D.L.Fichel, Abstr. of Papers Am.Chem.Soc., 140, Mtd. Ch.3-8, 1961, 900.
18. A.Hassner, E.S.Ferdinandi, R.J.Isbister, J.Am.Chem. Soc., 92, 1672 (1970).
19. E.M.Arnett, C.I.Wu, J.Am.Chem.Soc., 84, 1684 (1962).
20. D.M.Howell, Diss.Abstr., 19, 2763 (1959).
21. T.A.Bak, Acta Chem.Scand., 8, 1733 (1954).

22. T.Handa, M.Kobayashi, *Yōki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, 13, 580 (1955)§; *Chem.Abstr.*, 51, 8439 d (1957).
23. B.M.Anderson, W.P.Jenks, *J.Am.Chem.Soc.*, 82, 1773 (1960).
24. P.A.S.Smith, J.P.Horwitz, *J.Am.Chem.Soc.*, 72, 3718 (1950).
25. L.A.Flexser, L.P.Hammett, A.Dingwall, *J.Am.Chem.Soc.*, 57, 2103 (1935).
26. Б.Карсон, Р.Хазен, Синтезы органических препаратов, 2, 359, ИЛ (1959).
27. П.М.Кочергин, Р.М.Титкова, В.А.Засосов, А.М.Григоровский, *ЖПХ*, 38, 1806 (1959).
28. C.R.Noller, R.Adams, *J.Am.Chem.Soc.*, 46, 1893 (1924).

Mechanism of the Schmidt Reaction. IV. Interaction of Substituted Acetophenones with Hydrazoic Acid in Aqueous Sulfuric Acid Solutions

G.F.Tereshchenko, G.I.Koldobsky, A.S.Yenin,
L.I.Bagal
Leningrad Lensoviet Institute of Technology,
Leningrad

Received October 1, 1970

S u m m a r y

The Schmidt reaction has been investigated with acetophenone, m-nitro-, p-nitro-, and p-methoxyacetophenone over a wide acidity range of aqueous sulfuric acid solutions. Experimental second-order rate constants k pass through a maximum as the acidity increases (see Fig.1 in the Russian text). Relation between k and H_0 is expressed quantitatively by Eq.(1) which involves the basicity constants of both a ketone and hydrazoic acid. The slopes of linear plots drawn according to Eq.(1) (see Table 2) are close to unity which suggests that both the ketones and HN_3 behave like the Hammett indicators. The experimental position of k_{max} agrees well with a calculated one.

The reaction seems to involve fast reversible protonation of the reagents with a subsequent interaction of the protonated ketone with the non-protonated hydrazoic acid. The estimated true rate constants correlate well with the electrophilic substituent constants σ^+ ($\rho = +1.79$; see Fig. 3). The rate determining stage appears to be a nucleophilic addition of the non-protonated HN_3 to a protonated ketone.

There is no accumulation of intermediates during the course of the reaction. The values of the activation parameters agree with the mechanism proposed.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПЕРЕГРУППИРОВОК В РЯДУ ТИТАНОСИЛОКСАНОВ. П. К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ АЛКОКСИТИТАНОАРИЛЕНСИЛОКСАНОВ.

А.В.Маляренко, А.Л.Суворов, С.С.Спасский.

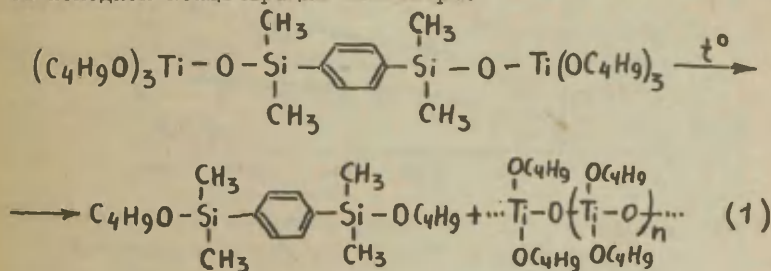
Институт химии Уральского филиала АН СССР, г.Свердловск.

Поступило 25 октября 1970 г.

Изучена концентрационная зависимость константы скорости диспропорционирования п-бис/трибутоксититаноксидиметилсиллил/бензола. Предложена бимолекулярная схема процесса диспропорционирования.

Ранее нами было показано, что реакция диспропорционирования алкоксититаноариленилосилоксанов в растворе о-ксилола подчиняется кинетическому уравнению первого порядка. Скорость реакции существенно зависит от пространственных эффектов заместителей у атома титана, а также от соотношения алкоксигрупп и связей $Ti-O-Si$ в молекуле олигомера [1].

Продолжая исследование этой реакции, мы изучили зависимость константы скорости реакции перегруппировки п-бис-(трибутоксититаноксидиметилсиллил)бензола (см.уравнение I) от исходной концентрации олигомера.



Кинетические измерения проводились спектроскопическим

методом [I] в растворе о-ксилола в широком интервале концентраций при 80, 90 и 100° С. Результаты измерений суммированы в таблице I.

Зависимость константы скорости реакции от исходной концентрации олигомера (рис. I) показывает, что процесс

Таблица I.

Результаты кинетических измерений (растворы в о-ксилоле)

80°С		90°С		100°С	
$C, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	$C, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	$C, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$
0,0244	0,751	0,0242	1,28	0,0121	1,13
0,0628	0,937	0,0633	1,88	0,0488	3,18
0,1029	1,20	0,1022	2,09	0,1031	3,92
0,1332	1,22	0,1304	2,18	0,1288	3,98
0,1674	1,33	0,1636	2,48	0,1629	4,60
Раствор в пиридине				0,1288	1,31

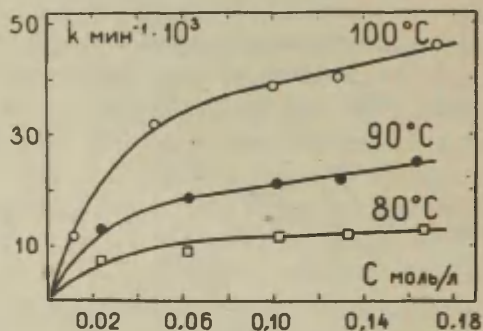
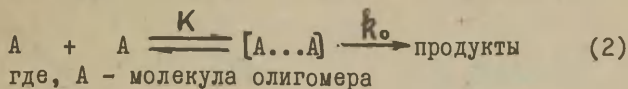


Рис. I. Зависимость константы скорости реакции диспропорционирования *n*-бис(трибутоксититаноксидиметил-силил)бензола от исходной концентрации олигомера (растворы в о-ксилоле)

перегруппировки не является мономолекулярной реакцией. Оказалось, что полученные результаты достаточно хорошо описываются уравнением, соответствующим формальной схеме (2).



В этом случае зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от концентрации выражается уравнением 3 [2,3],

$$k_{\text{набл.}} = k_0 \frac{K \cdot [A]}{1 + K[A]} \quad (3)$$

при условии, что равновесие в системе устанавливается быстро. Это уравнение можно легко преобразовать в уравнение прямой (4),

$$[A] = \frac{k_0}{k_{\text{набл.}}} \frac{[A]}{K} - \frac{1}{K} \quad (4)$$

что дает возможность графически проверить применимость уравнения 3 для описания процесса перегруппировки. Как видно из рисунка 2, точки в координатах $[A]$ и $[A] / k_{\text{набл.}}$ хорошо ложатся на прямую (коэффициенты корреляции $r > 0,99$).

Результаты кинетических измерений обрабатывались методом наименьших квадратов согласно уравнению 4. Вычисленные таким образом кинетические параметры представлены в таб - лице 2.

Таблица 2.

Результаты обработки кинетических данных согласно уравнению 4.

T, °C	$k_0 \cdot 10^2$, мин ⁻¹	K	Стандартное отклонение S_0	Коэффициент корреляции r
80	$1,53 \pm 0,11$	33 ± 10	0,0071	0,993
90	$2,83 \pm 0,16$	31 ± 8	0,0061	0,996
100	$5,64 \pm 0,36$	23 ± 5	0,0077	0,994
E, ккал моль	$16,6 \pm 1,9$			

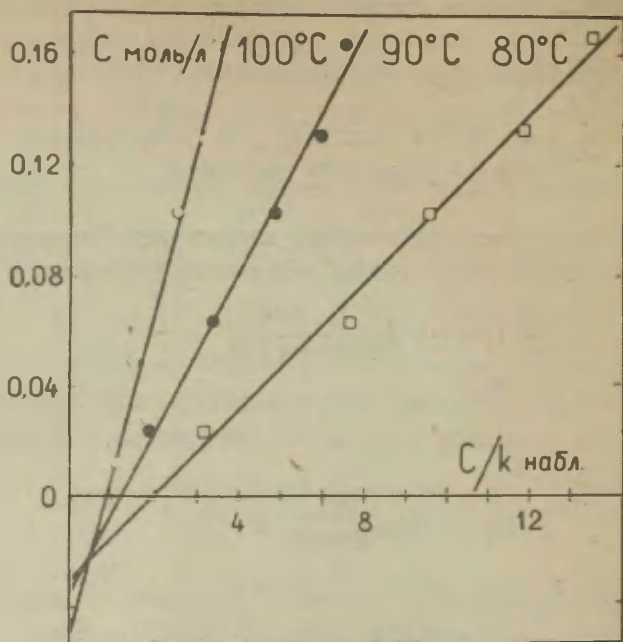
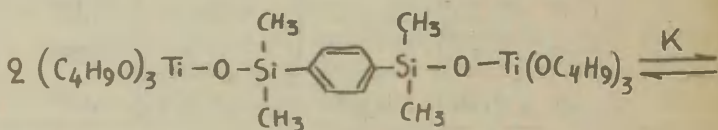
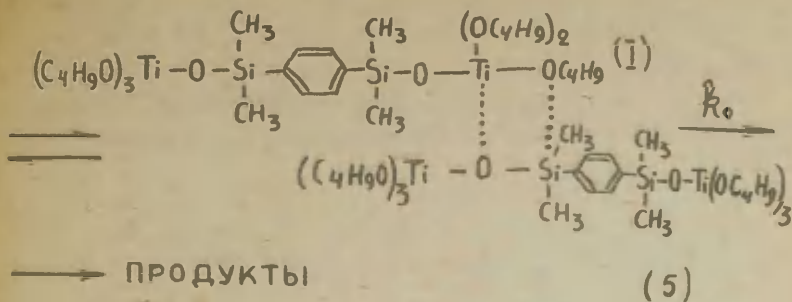


Рис. 2. Графическая обработка кинетических данных согласно уравнению 4.

Хорошее соблюдение в нашем случае зависимости, выраженной уравнением 3, позволяет представить реакцию диспропорционирования алкоксититаноариленилосилоксанов как межмолекулярное взаимодействие двух молекул олигомера с образованием активного донорно-акцепторного комплекса, который далее перегруппировывается





Высокие значения константы равновесия "К" (см. таблицу 2) согласуются с большой склонностью алкоксильных производных титана к ассоциации [4]. В соответствии с предложенной схемой 5 находится наблюдаемый на опыте первый порядок реакции диспропорционирования, т.к. если равновесие в системе устанавливается быстро, то лимитирующей стадией процесса является перегруппировка промежуточного донорно-акцепторного комплекса. В этом случае комплекс I можно рассматривать как исходное вещество, которое перегруппировывается внутримолекулярно. Дополнительным подтверждением этого является совпадение величины энергии активации реакции диспропорционирования *n*-бис(трибутоксититано-ксидиметилсилил)бензола, вычисленной из температурной зависимости $k_{\text{набл.}}$ [I] и на основе значений K_0 (таблица 2).

Вместе с тем, как видно из уравнения 3, наблюдаемая константа скорости зависит также от константы равновесия К. Таким образом, скорость реакции диспропорционирования зависит от способности олигомера к образованию промежуточного комплекса I и от скорости его перегруппировки (K_0). В связи с этим следует ожидать влияния стерических эффектов заместителей у реакционного центра и природы растворителя на скорость реакции. Повышение основности растворителя должно уменьшать константу равновесия "К" вследствие более сильного донорно-акцепторного взаимодействия его с реакционными центрами олигомера. Действительно, наблюдае-

мая константа скорости диспропорционирования *n*-бис(трибутоксититаноксидиметилсилил)бензола в пиридине в три раза меньше, чем в *o*-ксилоле.

Влияние стерических эффектов заместителей на наблюдаемую константу скорости диспропорционирования показано ранее [1].

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1 - А.Л.Суворов, А.В.Маляренко, С.С.Спасский, этот выпуск, стр. 1002.
- 2 - E.C. Asby, R.B. Duke H.M. Neuman, J. Amer. Chem. Soc. 89, № 8, 1964 (1967) .
- 3 - Ю.Коппель, М.Луук, А.Туулметс, Реакционная способность органических соединений, 6, № 1(19), 246 (1969).
- 4 - Р.Филд, П.Коув "Органическая химия титана", Мир, М., 1969 г.

Investigation of Rearrangements of a Number
of Titanosiloxanes. II. To the Problem Con-
cerning the Mechanism of the Disproportion-
ation Reaction of Alkoxytitanoarylenesilo-
xanes

A.V.Malyarenko, A.L.Suvorov, S.S.Spasky
Institute of Chemistry, Ural Branch, A.S.
of the U.S.S.R., Sverdlovsk

Received October 25, 1970

S u m m a r y

The concentration dependence of the rate constant of the disproportionation reaction of n-bis(tributoxytitanoydimethylsilyl)benzene (see Eq.(1) in the Russian text) was investigated using infra-red spectroscopy. The results of the kinetic measurements in solution of o-xylene at 80, 90, and 100°C have been summarized in Table 1 and plotted in Fig. 1.

The concentration dependence of the rate constant is well described by Eq.(3), which corresponds to the formal Scheme 2. The suitability of Eq.(3) for describing the disproportionation process was verified graphically after transformation of Eq.(3) into an equation of the straight line (4) (see Fig.2). The kinetic parameters calculated according to Eq.(4) are represented in Table 2. The data obtained allow us to present the disproportionation reaction of alkoxytitanoarylenesiloxanes as an intermolecular attraction of two oligomer molecules with the formation of active donor-acceptor complex which rearranges afterwards (see Eq.(5)).

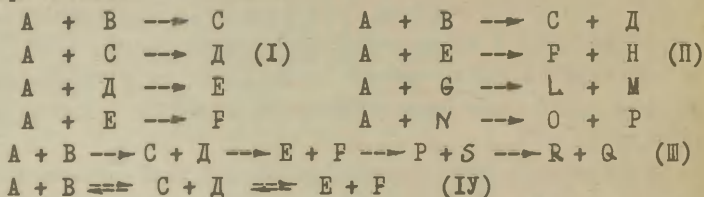
К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Б.В.Пассет, Л.С.Кирыанова

Ленинградский Химико-фармацевтический институт
Ленинградский Технологический институт им. Ленсовета

Поступило 27 октября 1970 г.

Предложены формулы для расчета констант скоростей элементарных стадий гомогенных химических процессов, протекающих по схемам:



Показано, что изучение кинетики таких процессов в безградиентном реакторе приводит к решению простых алгебраических уравнений, что не представляется возможным при исследовании аналогичных процессов стандартными методами в реакторах периодического действия.

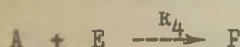
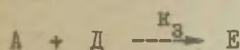
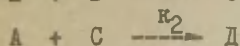
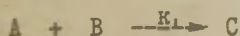
Изучение кинетики процессов тонкого органического синтеза на лабораторных установках периодического действия значительно усложняется тем, что в большинстве случаев процесс описывается суммой последовательных и параллельных реакций. Аналитическое решение уравнений для расчета кинетических характеристик в этом случае часто оказывается невозможным, что заставляет исследователей довольствоваться приближенным решением.

Как мы уже указывали^I, этих трудностей можно избежать, если проводить эксперимент в сосуде идеального перемешива-

ния (безградиентном реакторе). Особенности такого ведения процесса мы неоднократно обсуждали²⁻⁴. Последние работы Н.М. Эмануэля с сотрудниками⁵ подтверждают высказанную точку зрения о перспективности использования реактора идеального смешения для изучения кинетики сложных химических процессов.

В настоящем сообщении рассматриваются способы определения констант скоростей элементарных актов химического взаимодействия второго порядка, составляющих совокупность, описывающую реальные процессы тонкого органического синтеза.

Преимущества рассматриваемого метода можно наглядно продемонстрировать на примере смешанной реакции типа:



Обсуждаемая схема может быть применена для расчета констант скоростей таких распространенных процессов, как галогенирование, нитрование, алкилирование и т.п.

В работе Нетте и Ментика⁶ приведены зависимости, позволяющие рассчитать значение констант скоростей элементарных стадий на основании данных полученных при ведении процесса периодическим способом:

$$C^D = C_0^A \left[1 + (\alpha_1)_2 \left(\frac{C_0^A - C^C}{C_0^A} \right) + (\alpha_2)_2 \left(\frac{C_0^A - C^C}{C_0^A} \right)^2 \right]$$

$$C^E = C_0^A \left[1 + (\alpha_1)_3 \left(\frac{C_0^A - C^C}{C_0^A} \right) + (\alpha_2)_3 \left(\frac{C_0^A - C^C}{C_0^A} \right)^2 + (\alpha_3)_3 \left(\frac{C_0^A - C^C}{C_0^A} \right)^3 \right]$$

$$C^P = C_0^a \left[I + (\alpha_1)_4 \left(\frac{C_0^a - C^C}{C_0^a} \right) + (\alpha_2)_4 \left(\frac{C_0^a - C^C}{C_0^a} \right)^2 + \right. \\ \left. + (\alpha_3)_4 \left(\frac{C_0^a - C^C}{C_0^a} \right)^3 + (\alpha_4)_4 \left(\frac{C_0^a - C^C}{C_0^a} \right)^4 \right]$$

$$(\alpha_i)_4 = \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}{\lambda_i (\lambda_i - 1) (\lambda_i - \lambda_2) \dots (\lambda_i - \lambda_4)}$$

k_i - константа скорости i -той стадии

C_j - текущая концентрация j -того вещества

C_0^j - начальная концентрация j -того вещества

$$\lambda_i = \frac{k_i}{k_I}$$

Поскольку $\lambda_I = 1$, то $(\alpha_I)_I = \infty$ и предложенные уравнения не могут быть использованы для расчета первой стадии процесса.

Значительно проще производить расчет констант скоростей элементарных стадий исходя из зависимостей, полученных для реактора идеального смешения. При этом начальные концентрации промежуточных продуктов могут быть не равны нулю.

Уравнения материального баланса можно представить в следующей форме:

$$-\Delta C^a = -k_I C^a C^B \theta - k_2 C^a C^C \theta - k_3 C^a C^D \theta - k_4 C^a C^E \theta$$

$$\Delta C^C = k_I C^a C^B \theta - k_2 C^a C^C \theta$$

$$\Delta C^E = k_3 C^a C^D \theta - k_4 C^a C^E \theta$$

$$\Delta C^P = k_4 C^a C^E \theta$$

где θ - среднее время пребывания в реакторе. Компоненты А, С, Е, F выбраны ключевыми, т.к. изменение концентраций В и Д можно представить в виде линейных зависимостей:

$$\Delta C^B = \Delta C^C + \Delta C^D + \Delta C^E + \Delta C^P$$

$$\Delta C^D = \Delta C^B - \Delta C^C - \Delta C^E - \Delta C^P$$

Решение системы линейных алгебраических уравнений производится в матричной форме. В нашем случае матрица коэффициентов A при неизвестных k_i имеет вид:

$$A = \begin{vmatrix} c^a c^b \theta & c^a c^c \theta & c^a c^d \theta & c^a c^e \theta \\ c^a c^b \theta & -c^a c^c \theta & \theta & 0 \\ 0 & 0 & c^a c^d \theta & -c^a c^e \theta \\ 0 & 0 & 0 & c^a c^e \theta \end{vmatrix}$$

K - матрица-столбец неизвестных k_i :

$$K = \begin{vmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \\ k_4 \end{vmatrix}$$

ΔC - матрица-столбец свободных членов

ΔC_i :

$$\Delta C = \begin{vmatrix} \Delta C^a \\ \Delta C^c \\ \Delta C^e \\ \Delta C^p \end{vmatrix}$$

Значения k_i -тых получаются решением уравнения

$$K = A^{-1} \Delta C,$$

где A^{-1} - матрица, обратная по отношению к исходной A .

$$A^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2c^a c^b \theta} & -\frac{1}{2c^a c^b \theta} & -\frac{1}{2c^a c^b \theta} & \frac{1}{c^a c^b \theta} \\ -\frac{1}{2c^a c^c \theta} & -\frac{1}{2c^a c^c \theta} & \frac{1}{2c^a c^c \theta} & -\frac{1}{c^a c^c \theta} \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^a c^d \theta} & -\frac{1}{c^a c^d \theta} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{c^a c^e \theta} \end{vmatrix}$$

Тогда

$$K = \begin{vmatrix} \frac{\Delta C^a}{2C^a C^B \Theta} & -\frac{\Delta C^C}{2C^a C^B \Theta} & -\frac{\Delta C^E}{2C^a C^B \Theta} & +\frac{\Delta C^F}{C^a C^B \Theta} \\ -\frac{\Delta C^a}{2C^a C^D \Theta} & -\frac{\Delta C^C}{2C^a C^C \Theta} & +\frac{\Delta C^E}{2C^a C^C \Theta} & -\frac{\Delta C^F}{C^a C^C \Theta} \\ \frac{\Delta C^E}{C^a C^D \Theta} & -\frac{\Delta C^F}{C^a C^D \Theta} & & \\ \frac{\Delta C^F}{C^a C^E \Theta} & & & \end{vmatrix}$$

Отсюда значения констант скорости соответственно равны:

$$K_1 = \frac{\Delta C^a - \Delta C^C - \Delta C^E + 2\Delta C^F}{2C^a C^B \Theta}$$

$$K_2 = \frac{\Delta C^E - \Delta C^a - \Delta C^C - 2\Delta C^F}{2C^a C^C \Theta}$$

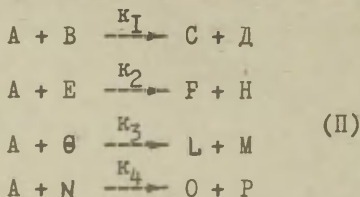
$$K_3 = \frac{\Delta C^E - \Delta C^F}{C^a C^D \Theta}$$

$$K_4 = \frac{\Delta C^F}{C^a C^E \Theta}$$

Предлагаемые зависимости для расчета констант значительно более просты, чем предложенные в цитированной работе⁶.

Аналогичным образом нами были рассчитаны решения для систем параллельных, последовательных и обратимых реакций второго порядка.

Рассмотрим четырехстадийную параллельную реакцию:



Она имеет следующее простое решение:

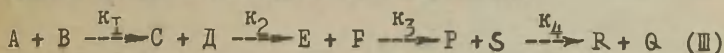
$$K_I = \frac{\Delta C^a + \Delta C^a - \Delta C^e - \Delta C^N}{C^a C^B \theta}$$

$$K_3 = \frac{\Delta C^e}{C^a C^e \theta}$$

$$K_2 = \frac{\Delta C^e}{C^a C^e \theta}$$

$$K_4 = \frac{\Delta C^N}{C^a C^N \theta}$$

Относительно простое решение получается для четырехстадийной системы последовательных реакций:



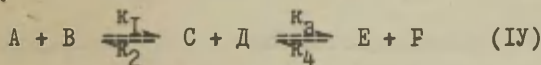
$$K_I = \frac{\Delta C^a}{C^a C^B \theta}$$

$$K_3 = \frac{\Delta C^S - \Delta C^R}{C^e C^P \theta}$$

$$K_2 = \frac{\Delta C^F - \Delta C^S + \Delta C^R}{C^e C^D \theta}$$

$$K_4 = \frac{\Delta C^R}{C^D C^S \theta}$$

Все сказанное относилось к необратимым реакциям второго порядка. Рассмотрение обратимой реакции второго порядка типа:



показывает, что при известных значениях констант равновесия

$$K_{PI} = \frac{K_I}{K_2} \quad \text{и} \quad K_{P2} = \frac{K_3}{K_4} \quad \text{решение имеет вид:}$$

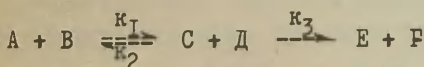
$$K_I = \frac{K_{PI} \Delta C^a}{(K_{PI} C^a C^B - C^e C^D) \theta}$$

$$K_3 = \frac{K_{P2} \Delta C^e}{(K_{P2} C^e C^D - C^e C^P) \theta}$$

$$K_2 = \frac{\Delta C^a}{(K_{PI} C^a C^B - C^e C^D) \theta}$$

$$K_4 = \frac{\Delta C^a}{(K_{P2} C^e C^D - C^e C^P) \theta}$$

При $K_4 = 0$ система (IV) превращается в:

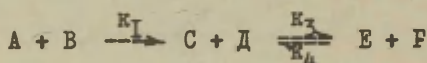


В этом случае константы скоростей элементарных стадий рассчитываются по уравнениям:

$$k_I = \frac{k_{pI} \Delta C^a}{(k_{pI} C^a C^b - C^c C^d) \theta} \quad k_3 = \frac{\Delta C^e}{C^c C^d \theta}$$

$$k_2 = \frac{\Delta C^a}{(k_{pI} C^a C^b - C^c C^d) \theta}$$

При $k_2 = 0$ система (IV) примет вид:



Значения k_I , k_3 и k_4 при этом могут быть найдены по уравнениям:

$$k_I = \frac{\Delta C^a}{C^a C^b \theta}$$

$$k_3 = \frac{k_{p2} \Delta C^e}{(k_{p2} C^c C^d - C^e C^f) \theta} \quad k_4 = \frac{\Delta C^e}{(k_{p2} C^c C^d - C^e C^f) \theta}$$

При $k_2 = k_4 = 0$ имеем двухстадийную последовательную реакцию.

При $k_2 = k_3 = k_4 = 0$ получим $A + B \xrightarrow{k_I} C + D$ и

$$k_I = \frac{\Delta C^a}{C^a C^b \theta}$$

Как уже отмечалось реактор идеального смешения может служить и задачам исследования механизма процесса и определения порядка реакции⁷⁻⁹. При этом из нескольких гипотетических механизмов выбирается тот, который дает устойчивое решение при подстановке экспериментальных данных, соответствующих различным режимам работы реактора.

Из изложенного следует, что использование реактора идеального смешения для расчета констант скоростей реакций позволяет избежать решения системы дифференциальных уравне-

ний и перейти к системе алгебраических уравнений, удобных для расчета на цифровых вычислительных машинах.

ЛИТЕРАТУРА

1. К.Хартманн, Б.В.Пассет, ЖПХ, 37, 2662 (1964).
2. Б.В.Пассет, К.Хартманн, И.С.Павлушенко, ЖПХ, 37, 645(1964)
3. К.Хартманн, Б.В.Пассет, И.С.Павлушенко, ЖПХ, 37, 838(1964)
4. Б.В.Пассет, К.Хартманн, ЖПХ, 39, 1904 (1966)
ЖПХ, 40, 1504, 1511 (1967).
5. И.П.Скибида, Э.К.Майзус, Н.М.Эмануэль, Усп. Хим., 38,
3 (1969).
6. G.Natta, E.Mantica J.Am.Chem.Soc. 74. 3152 (1952)
7. W.S.Herndon, M.B.Henly, J.M.Sullivan J.Phys.Chem.
67, 2842 (1963)
8. J. de Graaf, H.Kwart, J.Phys.Chem. 67, 1958 (1963)
9. M.M.Horik, J.J.Hermann, J.Polymer. Sci. II, 325 (1953)

On the Determination of Rate Constants of Elementary Stages of Complicated Chemical Processes

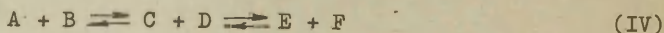
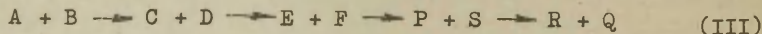
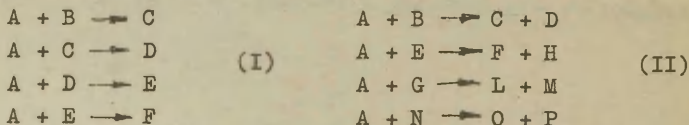
B.V. Passet, L.S. Kiryanova

Leningrad Chemico-Pharmaceutical Institute,
Leningrad;
Leningrad Lensoviet Institute of Technology,
Leningrad

Received October 27, 1970

S u m m a r y

The formulas for calculating the rate constants of the elementary stages of homogeneous chemical processes have been suggested. Four groups of reactions have been considered:



It has been shown that the investigation of the processes I, II, and IV in a non-gradient reactor leads us to the solution of algebraic equations. Such results cannot be obtained when using the standard methods in periodically operating reactors.

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕННЫХ 4- и 2-ХЛОРПИРИМИДИНОВ С ПИПЕРИДИНОМ

О.А. Загуляева, С.М. Шейн, А.И. Швец, В.П. Мамаев, В.П. Кривопалов

Поступило 3 сентября 1970 г.

Измерены скорости реакций некоторых замещенных 4- и 2-хлорпиримидинов с пиперидином в изооктане, бензоле, метаноле и диметилформамиде. Обсуждено влияние заместителей на подвижность атомов хлора в положениях 2- и 4 кольца пиримидина. Показано, что реакционная способность 4-хлорпиримидинов изменяется в большей степени при смене растворителей, чем замещенных 2-хлорпиримидинов.

Для количественной оценки подвижности хлора в различных четных положениях кольца пиримидина и передачи влияния заместителей в этом гетероцикле мы измерили скорости реакций замещенных 4-хлор-, а также некоторых 2-хлорпиримидинов с пиперидином в различных растворителях. Ранее¹⁻³ нами были измерены скорости этих реакций в основном для 4(6)-замещенных 2-хлорпиримидинов в таких растворителях как изооктан, бензол, метанол и диметилформамид (ДМФА). Эти же растворители были использованы и в настоящей работе с тем, чтобы можно было сравнить чувствительность замещенных 4- и 2-хлорпиримидинов к смене растворителей.

Для изученных замещенных 4-хлорпиримидинов экспериментально было подтверждено, что реакция их с пиперидином описывается уравнением второго порядка. В пределах концентраций использованных рабочих растворов показано отсутствие катализа реагентом и продуктами реакций, а также самоквате-

низации замещенных 4-хлорпиримидинов.

Константы скоростей реакций замещенных 4- и 2-хлорпиримидинов с пиперидином и кинетические параметры реакций в различных растворителях приведены в таблицах I-4.

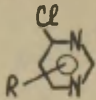
Для оценки влияния заместителей на реакционную способность замещенных 4-хлорпиримидинов в изооктане, бензоле, метаноле и ДМФА мы сопоставили константы скоростей реакций этих соединений с константами скоростей незамещенного 4-хлорпиримидина в тех же растворителях. Прямое измерение скорости реакции незамещенного 4-хлорпиримидина не представляется возможным из-за неустойчивости этого соединения⁴. Поэтому константы скоростей 4-хлорпиримидина во всех растворителях были рассчитаны по аддитивной схеме, исходя из констант скоростей 2-метил-, 6-метил- и 2,6-диметил-4-хлорпиримидинов, поскольку наличие аддитивного влияния метильных групп было показано ранее^{2,5}.

В таблице 5 приведены относительные константы скоростей реакций замещенных 4-хлорпиримидинов с пиперидином при 60°. Из данных таблицы 5 видно, что в изооктане, бензоле и ДМФА метильная группа в положении 2 и 6 уменьшает скорость реакции 4-хлорпиримидина в 3-4 раза, это несколько больше, чем действие 4(6)-метильных групп в замещенных 2-хлорпиримидинах². Заместители, обладающие + M-эффектом (например, C_6H_5 , CH_3O , $N(CH_3)_2$), формально находясь в мета-положении к реакционному центру, проявляют "непрямую" дезактивацию его, вследствие взаимодействия этих заместителей с атомами азота кольца. Это видно на примере приведенных относительных констант скоростей реакций замещенных 4-хлорпиримидинов в изооктане, бензоле и метаноле (таблица 5) и 2-хлорпиримидинов в тех же растворителях (таблица 6 и таблица 4 в работе²).

Действие заместителей из второго положения на подвижность атома хлора в положении 4 сходно с действием тех же заместителей из положения 4 на подвижность атома хлора во втором положении. Действие того же заместителя из поло-

Таблица I

Кинетические параметры реакции замещения 4-хлорпиримидинов с пиперидином

	растворитель							
	изооктан				C ₆ H ₆			
	темпе- ратура °C	к л/моль·сек	Е ккал моль	lg A	темпе- ратура °C	к л/моль·сек	Е ккал моль	lg A
I	2	3	4	5	6	7	8	9
H	60 **	1.24 · 10 ⁻⁴			60 **	1.11 · 10 ⁻³		
2-CH ₃	60	(4.63 ± 0.25) · 10 ⁻⁵	13.0	4.2	60	(3.30 ± 0.04) · 10 ⁻⁴	12.3	4.6
	70	(7.70 ± 0.18) · 10 ⁻⁵			70	(5.78 ± 0.20) · 10 ⁻⁴		
	80	(1.41 ± 0.05) · 10 ⁻⁴			80	(9.38 ± 0.18) · 10 ⁻⁴		
6-CH ₃	60 *	3.31 · 10 ⁻⁵	13.4	4.3	60 *	2.6 · 10 ⁻⁴	12.6	4.7
	70	(5.95 ± 0.11) · 10 ⁻⁵			70	(4.50 ± 0.06) · 10 ⁻⁴		
	80	(1.05 ± 0.05) · 10 ⁻⁴			80	(7.41 ± 0.11) · 10 ⁻⁴		
	90	(1.77 ± 0.08) · 10 ⁻⁴			90	(1.24 ± 0.03) · 10 ⁻³		
2,6-(CH ₃) ₂	60	(1.22 ± 0.04) · 10 ⁻⁵	14.0	4.3	60	(7.69 ± 0.23) · 10 ⁻⁵	13.5	4.8
	70	(2.21 ± 0.12) · 10 ⁻⁵			70	(1.36 ± 0.02) · 10 ⁻⁴		
	80	(4.0 ± 0.10) · 10 ⁻⁵			80	(2.47 ± 0.11) · 10 ⁻⁴		

Продолжение таблицы I

II36

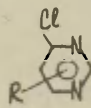
I	2	3	4	5	6	7	8	9
2-C ₆ H ₅	60	(1.04 ± 0.06)·10 ⁴			60	(7.52 ± 0.57)·10 ⁻⁴		
	70	(1.78 ± 0.06)·10 ⁴	12.2	4.0	70	(1.26 ± 0.03)·10 ⁻³	12.0	4.7
	80	(2.96 ± 0.18)·10 ⁴			80	(2.11 ± 0.02)·10 ⁻³		
6-C ₆ H ₅	60	(9.65 ± 0.59)·10 ⁵			60	(6.70 ± 0.23)·10 ⁻⁴		
	70	(1.61 ± 0.06)·10 ⁴	11.2	3.3	70	(1.12 ± 0.02)·10 ⁻³	11.4	4.3
	80	(2.51 ± 0.12)·10 ⁴			80	(1.78 ± 0.05)·10 ⁻³		
2,6-(C ₆ H ₅) ₂	60	(6.6 ± 0.21)·10 ⁵			60	(3.99 ± 0.08)·10 ⁻⁴		
	70	(1.10 ± 0.02)·10 ⁴	12.5	4.0	70	(6.97 ± 0.21)·10 ⁻⁴	13.2	5.3
	80	(1.91 ± 0.04)·10 ⁴			80	(1.23 ± 0.02)·10 ⁻³		
2-C ₆ H ₅ -6-CH ₃	60 "	2.41·10 ⁻⁵						
	70	(4.50 ± 0.12)·10 ⁵			60	(1.61 ± 0.03)·10 ⁻⁴		
	80	(7.51 ± 0.29)·10 ⁵	13.8	5.4	70	(2.89 ± 0.04)·10 ⁻⁴	13.5	5.0
	90	(1.37 ± 0.02)·10 ⁴			80	(5.09 ± 0.05)·10 ⁻⁴		
6-N(CH ₃) ₂	60 "	6.0 ·10 ⁻⁷			60 "	1.80·10 ⁻⁶		
	70	(1.15 ± 0.03)·10 ⁶			70	(3.92 ± 0.06)·10 ⁻⁶		
	80	(2.00 ± 0.05)·10 ⁶	14.4	3.2	80	(7.65 ± 0.09)·10 ⁻⁶	17.3	5.6
	90	(3.69 ± 0.13)·10 ⁶			90	(1.59 ± 0.04)·10 ⁻⁵		

I	2	3	4	5	6	7	8	9
2-N(CH ₃) ₂	60 * 70 80 90	2,6·10 ⁻⁶ (5.38 ± 0.16)10 ⁻⁶ (1.00 ± 0.03)10 ⁻⁵ (1.96 ± 0.07)10 ⁻⁵	16.1	5.0	60 * 70 80 90	2,1·10 ⁻⁵ (3.97 ± 0.09)·10 ⁻⁵ (7.31 ± 0.11)·10 ⁻⁵ (1.30 ± 0.02)·10 ⁻⁴	14.7	5.0
6 - Cl	40 50 60	(1.26 ± 0.05)10 ⁻³ (1.90 ± 0.09)10 ⁻³ (3.01 ± 0.09)10 ⁻³	9.0	3.4				
2-CH ₃ 6-CF ₃	30 40 50 60 *	(2.10 ± 0.14)10 ⁻³ (3.06 ± 0.17)10 ⁻³ (4.44 ± 0.13)10 ⁻³ 6.19·10 ⁻³	7.31	2.6	30 40 50 60 *	(1.71 ± 0.05)·10 ⁻² (2.64 ± 0.07)·10 ⁻² (4.20 ± 0.11)·10 ⁻² 6.26·10 ⁻²	8.8	4.6
2-SC ₂ H ₅ 6-CF ₃	40 50 60	(1.85 ± 0.02)10 ⁻² (2.70 ± 0.14)10 ⁻² (3.93 ± 0.15)10 ⁻²	7.8	3.7	20 30 40 60	(7.00 ± 0.12)·10 ⁻² (1.13 ± 0.04)·10 ⁻¹ (1.63 ± 0.06)·10 ⁻¹ 3.54·10 ⁻¹	7.7	4.6
2,6-(CH ₃ O) ₂	60 70 80	(8.34 ± 0.45)10 ⁻⁶ (1.42 ± 0.03)10 ⁻⁵ (2.61 ± 0.08)10 ⁻⁵	13.4	3.7	60 70 80	(7.51 ± 0.20)·10 ⁻⁵ (1.43 ± 0.03)·10 ⁻⁴ (2.50 ± 0.16)·10 ⁻⁴	14.3	5.2

* Константы вычислены по уравнению Аррениуса. ** Константы вычислены по аддитивной схеме.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции замещения 4-хлорпиримидинов с пиперидином

	растворитель							
	метанол				ДМФА			
	темпе- ратура: °C	κ л/моль·сек	Е ккал моль	lg A	темпе- ратура: °C	κ л/моль·сек	Е ккал моль	lg A
	2	3	4	5	6	7	8	9
Н	60 **	$4.91 \cdot 10^{-4}$			60 **	$3.47 \cdot 10^{-2}$		
2-CH ₃	40	$(6.36 \pm 0.07)10^{-3}$			40	$(4.26 \pm 0.03)10^{-3}$		
	50	$(1.08 \pm 0.02)10^{-2}$	10.7	5.3	50	$(6.92 \pm 0.17)10^{-3}$	10.6	5.0
	60	$(1.79 \pm 0.04)10^{-2}$			60	$(1.19 \pm 0.03)10^{-2}$		
6-CH ₃	30	$(2.72 \pm 0.07)10^{-3}$			40	$(2.81 \pm 0.06)10^{-3}$		
	40	$(4.74 \pm 0.05)10^{-3}$	10.9	5.3	50	$(4.69 \pm 0.06)10^{-3}$	11.0	5.1
	50	$(8.33 \pm 0.15)10^{-3}$			60	$(8.09 \pm 0.09)10^{-3}$		
	60 *	$1.38 \cdot 10^{-2}$						
2,6-(CH ₃) ₂	40	$(1.77 \pm 0.08)10^{-3}$			50	$(1.73 \pm 0.06)10^{-3}$		
	50	$(2.95 \pm 0.09)10^{-3}$	10.9	4.5	60	$(2.78 \pm 0.08)10^{-3}$	10.5	4.3
	60	$(5.03 \pm 0.07)10^{-3}$			70	$(4.48 \pm 0.10)10^{-3}$		

Продолжение таблицы 2

II39

I	2	3	4	5	6	7	8	9
2-C ₆ H ₅	40	$(1.95 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$			20	$(4.53 \pm 0.11) \cdot 10^{-3}$		
	50	$(3.81 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	10.7	5.6	30	$(8.09 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$	10.7	5.6
	60	$(6.43 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$			40	$(1.46 \pm 0.06) \cdot 10^{-2}$		
					60	$4.06 \cdot 10^{-2}$		
6-C ₆ H ₅	30	$(2.33 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$			20	$(2.96 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$		
	40	$(4.28 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$	11.7	5.8	30	$(5.5 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$	12.0	5.6
	50	$(7.76 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$			40	$(9.78 \pm 0.21) \cdot 10^{-3}$		
	60 *	$1.34 \cdot 10^{-2}$			60 *	$2.82 \cdot 10^{-2}$		
2,6-(C ₆ H ₅) ₂	60	$(1.18 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$			30	$(5.10 \pm 0.17) \cdot 10^{-3}$		
	70	$(2.24 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	13.8	6.1	40	$(9.09 \pm 0.34) \cdot 10^{-3}$	10.7	5.4
	80	$(3.84 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$			50	$(1.52 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$		
					60 *	$2.52 \cdot 10^{-2}$		
2-C ₆ H ₅ -6-CH ₃	60	$(1.29 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$			40	$(2.96 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$		
	70	$(2.40 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	13.2	5.8	50	$(5.04 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	11.0	5.1
	80	$(3.97 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$			60	$(8.55 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$		
2-N(CH ₃) ₂	60	$(2.53 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$			60	$(7.08 \pm 0.09) \cdot 10^{-4}$		
	70	$(4.67 \pm 0.09) \cdot 10^{-4}$	14.2	5.7	70	$(1.23 \pm 0.01) \cdot 10^{-3}$	12.4	5.0
	80	$(8.50 \pm 0.17) \cdot 10^{-4}$			80	$(2.03 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$		

Продолжение таблицы 2

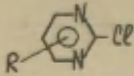
I	2	3	4	5	6	7	8	9
II40	60	$(1.57 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$			60	$(2.65 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$		
	6-N(CH ₃) ₂	70 $(3.26 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$	16.7	6.2	70 $(5.23 \pm 0.14) \cdot 10^{-5}$		15.2	5.4
		80 $(6.53 \pm 0.11) \cdot 10^{-5}$			80 $(9.63 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$			
		-9.6 $(4.41 \pm 0.38) \cdot 10^{-3}$						
	6-Cl	0 $(8.68 \pm 0.27) \cdot 10^{-3}$	7.8	4.1				
		10 $(1.23 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$						
		60 * $1.02 \cdot 10^{-1}$						
	2-CH ₃ -6-CF ₃	0.2 $(2.53 \pm 0.08) \cdot 10^{-2}$	9.6	6.1				
		10 $(5.01 \pm 0.12) \cdot 10^{-2}$						
		20 $(8.36 \pm 0.34) \cdot 10^{-2}$						
	60 * $6.25 \cdot 10^{-1}$							
	60	$(3.94 \pm 0.18) \cdot 10^{-4}$			50	$(1.46 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$		
2,6-(CH ₃ O) ₂	70	$(7.43 \pm 0.20) \cdot 10^{-4}$	15.1	6.5	60	$(2.56 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	11.9	5.2
	80	$(1.42 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$			70	$(4.36 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$		

* Константы вычислены по уравнению Аррениуса.

** Константы вычислены по аддитивной схеме (см. текст статьи).

Таблица 3

Кинетические параметры реакции замещения 2-хлорпиримидинов с пиперидином

	растворитель							
	изооктан				бензол			
	темпе- ратура °C	к л/моль·сек	Е ккал моль	lg A	темпе- ратура °C	к л/моль·сек	Е ккал моль	lg A
I	2	3	4	5	6	7	8	9
II I	60 *	$1.04 \cdot 10^{-5}$			60 *	$1.67 \cdot 10^{-5}$		
	4-N(CH ₃) ₂	70 $(2.01 \pm 0.14) \cdot 10^{-5}$	14.9	4.8	70 $(3.54 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$		17.0	6.4
		80 $(3.58 \pm 0.09) \cdot 10^{-5}$			80 $(7.09 \pm 0.15) \cdot 10^{-5}$			
		90 $(6.71 \pm 0.19) \cdot 10^{-5}$			90 $(1.40 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$			
II II		20 $(9.53 \pm 0.42) \cdot 10^{-3}$			20.2 $(2.06 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$			
	4-CF ₃	30 $(1.51 \pm 0.11) \cdot 10^{-2}$	8.1	4.0	30 $(3.14 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$		9.2	5.1
		40 $(2.31 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$			40 $(5.59 \pm 0.17) \cdot 10^{-2}$			
		60 * $5.04 \cdot 10^{-2}$			60 * $1.30 \cdot 10^{-1}$			

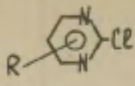
Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6	7	8	9
4,6-(CH ₃ O) ₂	60	(1.55 ± 0.12) · 10 ⁻⁴				60	(7.02 ± 0.26) · 10 ⁻⁴	
	70	(2.64 ± 0.07) · 10 ⁻⁴	13.3	4.9	70	(1.23 ± 0.04) · 10 ⁻³	12.0	4.8
	80	(4.83 ± 0.23) · 10 ⁻⁴			80	(1.96 ± 0.05) · 10 ⁻³		
4-CH ₃ -6-C ₆ H ₅	60	(1.03 ± 0.06) · 10 ⁻⁴				60	(2.85 ± 0.07) · 10 ⁻⁴	
	70	(1.94 ± 0.07) · 10 ⁻⁴	14.0	5.2	70	(5.22 ± 0.26) · 10 ⁻⁴	13.0	5.0
	80	(3.41 ± 0.06) · 10 ⁻⁴			80	(8.63 ± 0.24) · 10 ⁻⁴		
4-CH ₃ -6-CN	20	(9.92 ± 0.64) · 10 ⁻³						
	30	(1.33 ± 0.04) · 10 ⁻²	7.3	3.4				
	40	(2.21 ± 0.11) · 10 ⁻²						
	60 *	4.28 · 10 ⁻²						

* Константы вычислены по уравнению Аррениуса.

Таблица 4

Кинетические параметры реакции замещения 2-хлорпиримидинов с пиперидином.

	растворитель							
	метанол				ДМФА			
	темпе- ратура °C	к л/моль·сек	Е ккал моль	lg A	темпе- ратура °C	к л/моль·сек	Е ккал моль	lg A
4-N(CH ₃) ₂	60	$(4.28 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$			60	$(6.82 \pm 0.13) \cdot 10^{-5}$		
	70	$(8.91 \pm 0.14) \cdot 10^{-5}$	17.1	6.9	70	$(1.34 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$	15.0	5.7
	80	$(1.85 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$			80	$(2.45 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$		
4-CF ₃	20	$(2.35 \pm 0.10) \cdot 10^{-2}$						
	30	$(4.16 \pm 0.07) \cdot 10^{-2}$	10.1	5.9				
	40	$(7.35 \pm 0.11) \cdot 10^{-2}$						
	60 *	$1.94 \cdot 10^{-1}$						
4,6-(CH ₃ O) ₂	60	$(1.41 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$			30	$(3.62 \pm 0.11) \cdot 10^{-3}$		
	70	$(2.35 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	12.8	5.5	40	$(6.23 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$	10.7	5.3
	80	$(4.20 \pm 0.10) \cdot 10^{-3}$			50	$(1.08 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$		
					60 *	$1.77 \cdot 10^{-2}$		
4-CH ₃ -6-C ₆ H ₅	60	$(8.49 \pm 0.19) \cdot 10^{-4}$			60	$(2.47 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$		
	70	$(1.36 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	12.6	5.2	70	$(4.24 \pm 0.12) \cdot 10^{-3}$	12.1	5.3
	80	$(2.49 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$			80	$(6.93 \pm 0.12) \cdot 10^{-3}$		

* Константы вычислены по уравнению Аррениуса.

Таблица 5

Относительные константы скоростей реакций замещенных 4-хлор-пиримидинов с пиперидином при 60°.


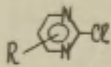
	изооктан	бензол	метанол	ДМФА
H	1.0	1.0	1.0	1.0
2-CH ₃	0.37	0.30	0.36	0.34
6-CH ₃	0.26	0.23	0.28	0.23
2,6-(CH ₃) ₂	0.10	0.07	0.10	0.08
2-C ₆ H ₅	0.83	0.68	0.13	1.2
6-C ₆ H ₅	0.77	0.60	0.27	0.81
2,6-(C ₆ H ₅) ₂	0.53	0.36	0.02	0.73
2-C ₆ H ₅ -6-CH ₃	0.19	0.14	0.03	0.25
2-N(CH ₃) ₂	0.02	0.02	0.005	0.02
6-N(CH ₃) ₂	0.005	0.002	0.0003	0.0008
6-Cl	24	-	2,1	-
2-CH ₃ -6-CF ₃	50	56	13	-
2-S C ₂ H ₅ -6-CF ₃	314	320	-	-
2,6-(CH ₃ O) ₂	0.07	0.07	0.008	0.07

Таблица 6

Относительные константы скоростей реакций замещенных 2-хлор-пиримидинов с пиперидином при 60°.

	изооктан	C ₆ H ₆	CH ₃ OH	ДМФА
H	1.0	1.0	1.0	1.0
4-N(CH ₃) ₂	0.03	0.02	0.01	0.01
4-CF ₃	130	190	45	-
4,6-(CH ₃) ₂	0.42	1.0	0.33	3.7
4-CH ₃ -6-C ₆ H ₅	0.28	0.41	0.20	0.5
4-CH ₃ -6-CN	120	-	-	-

жения 6 замещенных 4-хлорпиримидинов проявляется сильнее. Например, 2- и 4- $N(CH_3)_2$ -группы уменьшают скорость соответственно 4- и 2-хлорпиримидинов в изооктане в 30-50 раз, тогда как эта же группа из шестого положения уменьшает скорость реакции 4-хлорпиримидина в изооктане в 200 раз.


Акцепторная группа ($6-CF_3$), как на фоне метильной, так и на фоне этилмеркапто-группы в 2-метил-6-трифторметил- и 2-этилмеркапто-6-трифторметил-4-хлорпиримидинах увеличивает константу скорости реакции во всех рассматриваемых растворителях соответственно на I-2 порядка.

Влияние растворителей на скорости реакций замещенных 4-хлорпиримидинов с пиперидином при переходе от изооктана к другим растворителям может быть проиллюстрировано данными таблицы 7. Нужно отметить, что в целом переход от изооктана к другим растворителям приводит к повышению скорости реакции, причем это повышение более значительно, чем в случае замещенных 2-хлорпиримидинов (таблица 5 в работе²). Аналогичное изменение чувствительности к смене растворителя отмечал Иллюминати с соотрудн. при изучении реакционной способности 2- и 4-хлорхинолинов⁶. Авторы объяснили это различие проявлением "α-аза эффекта" в 2-хлорхинолинах и различным распределением зарядов, а следовательно и различной сольватацией, промежуточных б-комплексов. По-видимому, большая чувствительность замещенных 4-хлорпиримидинов к смене растворителей по сравнению с 2-хлорпиримидинами обусловлена аналогичными причинами.

Следует отметить, что замещенные 2-хлорпиримидины реагируют с пиперидином в изооктане с большей скоростью, чем замещенные 4-хлорпиримидины. Другие растворители изменяют это соотношение на обратное. Лишь в случае 6-диметиламинопроизводных этого не происходит вследствие сильного дезактивирующего влияния диметиламиногруппы. Изменение относительной реакционной способности замещенных 2- и 4-хлорпиримидинов не является следствием различий в величи-

Таблица 7

Относительные константы скоростей реакций замещенных 4-хлор-пиримидинов с пиперидином при переходе от изооктана к другим растворителям.

	изооктан	C_6H_6	CH_3OH	ДФА
H	1.0	8.9	390	280
2- CH_3	1.0	7.1	390	260
6- CH_3	1.0	7.9	420	240
2,6-(CH_3) ₂	1.0	6.3	410	230
2- C_6H_5	1.0	7.2	62	390
6- C_6H_5	1.0	6.9	140	290
2,6-(C_6H_5) ₂	1.0	6.0	18	380
2- C_6H_5 -6- CH_3	1.0	6.7	54	350
2-N(CH_3) ₂	1.0	8.1	97	270
6-N(CH_3) ₂	1.0	3.0	26	44
6-Cl	1.0	-	34	-
2- CH_3 -6- CF_3	1.0	10	100	-
2-S C_2H_5 -6- CF_3	1.0	9.0	-	-
2,6-(CH_3O) ₂	1.0	9.0	47	310

нах энергий активаций (таблицы I-4), поскольку изокинетическая точка не находится вблизи измеряемого интервала температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка растворителей, реагента, методика кинетических измерений и расчетов порядка и скоростей реакций описаны нами ранее².

Следующие хлорпиримидины получены по описанным методикам: 2-хлор-4-диметиламинопиримидин⁷, т.пл. 79-80°; 2-хлор-

4,6-диметоксипиримидин⁸, т.пл. 101°; 2-хлор-4-метил-6-фенил-
 пиримидин⁹, т.пл. 50-51°; 2-хлор-4-метил-6-цианпиримидин¹⁰,
 т.пл. 45-46,5°; 4-хлор-2-метилпиримидин¹¹, т.пл. 56,5-57°;
 4-хлор-2-фенилпиримидин¹², т.пл. 70-71°; 4-хлор-2-диметил-
 аминпиримидин¹³, т.пл. 38-39°; 4-хлор-6-метилпиримидин¹⁴,
 т.пл. 35°; 4-хлор-6-фенилпиримидин¹⁵, т.пл. 103°; 4-хлор-
 6-диметиламинпиримидин¹⁶, т.пл. 102-103°; 4-хлор-
 2,6-диметилпиримидин¹⁷, т.кип. 70°/12 мм; 4-хлор-2-фенил-
 6-метилпиримидин¹⁸, т.пл. 71-72,5°; 4-хлор-2,6-дифенилпиримидин¹⁹,
 т.пл. 104-106°; 4-хлор-2,6-диметоксипиримидин²⁰,
 т.пл. 72-3°; 4-хлор-2-метил-6-трифторметилпиримидин²¹, т.кип.
 142-144°; 2-хлор-4-трифторметилпиримидин получен кипячением
 2-окси-4-трифторметилпиримидина с хлорокисью фосфора в при-
 сутствии диметиланилина в течение 1,5 часа. Т.кип. 60°/15 мм.
 Найдено %: Cl 19,8; 19,7. F 30,6; 30,7. C₅H₂Cl₂F₃. Вычисле-
 но %: Cl 19,4; F 31,2. 2-Окси-4-трифторметилпиримидин получен
 диазотированием 2-амино-4-трифторметилпиримидина²¹ в сернокис-
 лом растворе при 10°. Т.пл. 200° (из этанола). Найдено %:
 C 36,1; 36,0. H 1,97; 1,94. F 34,8; 34,9. N 17,1; 17,0.
 C₅H₃F₃N₂O. Вычислено %: C 36,6; H 1,83; F 34,7; N 17,1.
 4-Хлор-2-этилтио-6-трифторметилпиримидин получен из 2-этил-
 тио-4-окси-6-трифторметилпиримидина²² кипячением с хлор-
 окисью фосфора в течение 4 часов. Найдено %: C 34,5; 34,2;
 H 2,39; 2,57; F 23,4; 23,3; N 11,6; 11,5. C₇H₆ClF₃N₂.
 Вычислено %: C 34,7; H 2,49; F 23,5; N 11,5.

Продуктами реакции замещенных хлорпиримидинов с пипери-
 дином, как установлено ранее^{2,5}, являются соответствующие
 пиперидинопиримидины.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.П.Мамаев, О.А.Загуляева, С.М.Шейн, А.И.Швец, Реакц.
 способн.орг.соед., 2, №4, 61 (1965).
2. В.П.Мамаев, О.А.Загуляева, С.М.Шейн, А.И.Швец, В.П.Криво-
 палов, Реакц.способн.орг.соед., 5, №3, 824 (1968).
3. В.П.Мамаев, О.А.Загуляева, В.П.Кривопапов, ДАН СССР
 (в печати).

4. M.P.V. Boarland, J.F.W. McOmie, J.Chem.Soc., 1951, 1218 .
5. N.B. Chapman, C.W. Rees, J.Chem.Soc., 1954, 1190 .
6. G. Illuminati, G. Marino, G. Sleiter, J.Am.Chem.Soc., 89, 3510 (1967).
7. Пат. США, 2219858, 29.10.40 .
8. J.A. Bee, F.L. Rose, J.Chem.Soc., C, 1966, 2031 .
9. A. Merkatz, Ber., 52, 869 (1919) .
10. A.J. Boulton, D.T. Hurst, J.F.W. McOmie, J.Chem.Soc., C, 1967, 1202 .
11. S. Gabriel, Ber., 37, 3638 (1904) .
12. H.J. Minnemeyer, P.B. Clarke, H. Tieckelmann, J.Org.Chem., 31, 406 (1966) .
13. C.G. Overberger, I.C. Kogon, J.Am.Chem.Soc., 76, 1065 (1954).
14. J.R. Marshall, J. Walker, J.Chem.Soc., 1951, 1004 .
15. Т. Като, Х. Яманака, Т. Сибата, J.Pharm.Soc. Japan, 87, 1096 (1967); РЖХим., 1968, 141350 .
16. D.J. Brown, J.S. Harper, J.Chem.Soc., 1961, 1298 .
17. K. Schmidt, Ber., 35, 1575 (1902) .
18. A. Pinner, Ber., 17, 2519 (1884) .
19. R.M. Anker, A.H. Cook, J.Chem.Soc., 1941, 323; C.A. 35, 6260 (1941) .
20. H.J. Fisher, T.B. Johnson, J.Am.Chem.Soc., 54, 727 (1932).
21. Р. Домори, С. Нагасаки, И. Танака и др., J.Pharm.Soc. Japan, 87, 419 (1967); РЖХим., 1968, 71430 .
22. E. Bergmann, S. Cohen, I. Shahak, J.Chem.Soc., 1959, 3278 .

Kinetics of the Reactions of Substituted
4- and 2-Chloropyrimidines with Piperidine

V.A.Zagulayeva, S.M.Shein, A.I.Shvets,
V.P.Mamayev, V.P.Krivopalov

Institute of Organic Chemistry, Siberian
Branch, A.S. of the U.S.S.R., Novosibirsk

Received September 3, 1970

S u m m a r y

The reaction rates of the substituted 4- and 2-chloropyrimidines with piperidine in the solutions of isooctane, benzene, methanol, and dimethylformamide have been measured (see Tables 1 to 4 in the Russian text).

The effects of the substituents on the reactivity of substituted 2- and 4-chloropyrimidines (see Tables 5 and 6, and Table 4 in reference ²) have been discussed.

It was shown that the reactivity of substituted 4-chloropyrimidines is more dependent upon the nature of solvent than that of substituted 2-chloropyrimidines.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ.
II. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ
РЕАКЦИИ ГЕКСАФТОРБЕНЗОЛА С ПИПЕРИДИНОМ.

С.М.Шейн, П.П.Родионов

Новосибирский институт органической химии
СО АН СССР

Поступило 7 сентября 1970 г.

Измерена скорость реакции гексафторбензола с пиперидином в неполярных и апротонных биполярных растворителях и их бинарных смесях. По влиянию на скорость реакции эти растворители располагаются в ряд : н.гексан < бензол < трет.-бутанол < хлорбензол < н.гептанол < н.-пропанол < анизол < метанол < 1,2 -диметоксиэтан < диоксан < 2-этоксиэтанол (этилцеллозольв) < тетра - гидрофуран < ацетонитрил < нитробензол < пиперидин < ацетофенон < бензонитрил < нитрометан < сульфолан < ДМСО. Показано, что изменение скорости реакции в ряду изученных растворителей определяется не только полярностью среды (ионизирующей силой), но и специфической сольватацией основного характера.

Влияние природы и состава растворителей на скорости реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду рассмотрено в ряде работ ^I. Показано, что влияние растворителей определяется не только полярностью среды (поляризующей силой), но и специфической сольватацией, заключающейся в проявлении основного или электрофильного катализа, причем последний наиболее характерен для соединений, в которых замещается ароматически связанный атом фтора, так как эле-

кстрофильный катализ связан с образованием водородной связи между замещаемым атомом и реагентом в промежуточном π -комплексе ².

В развитие этих работ нам представлялось важным изучить влияние природы и состава растворителей на скорости реакций нуклеофильного замещения в полифторароматическом ряду, которое ранее не исследовалась.

В качестве модели для кинетических исследований мы выбрали реакцию гексафторбензола с пиперидином, скорость которой в метаноле измерена нами ранее ³. Выбор в качестве реагента пиперидина позволяет получить количественные данные по влиянию широкого круга растворителей, вследствие достаточной растворимости пиперидина в различных растворителях. Нами была измерена скорость реакций гексафторбензола с пиперидином в среде растворителей, обладающих различными свойствами: неполярных, полярных и апротонных биполярных, а также в их бинарных смесях (табл. I, рис. I-3).

По влиянию на константу скорости реакции гексафторбензола с пиперидином, изученные растворители располагаются в ряд: н.-гексан < бензол < трет.-бутанол < хлорбензол < н.-гептанол < н.-пропанол < анизол < метанол < I,2-диметоксиэтан < 2-этоксиэтанол (этилцеллозольв) < тетрагидрофуран < ацетонитрил < нитробензол < пиперидин < ацетофенон < бензонитрил < нитрометан < сульфолан < ДМСО. Как и следовало ожидать, константы скоростей реакции гексафторбензола с пиперидином возрастают с увеличением диэлектрической проницаемости растворителей. Однако, как следует из рис. I, не соблюдается линейная зависимость между логарифмами констант скоростей реакции гексафторбензола с пиперидином и функцией Кирквуда. Особенно ярко выражено это несоответствие для растворителей, обладающих основными свойствами, а также для апротонных биполярных растворителей. Это указывает на то, что изменение скорости реакции в ряду изученных растворителей определяется не только полярностью среды (ионизирующей силой), но и специфической сольватацией. Группу неполярных растворителей образуют н.-гексан, бензол и диоксан, имеющие примерно равные диэлектрические постоян-

ные (табл. I) и, следовательно, проявляющие одинаковый вклад неспецифической сольватации. Тем не менее, эти растворители значительно различаются по влиянию на константы скоростей реакции гексафторбензола с пиперидином. Так, в бензоле константа скорости этой реакции в 5 раз, а в диоксане в 41 раз выше, чем в н.-гексане. Следовательно, бензол и диоксан оказывают на скорость реакции дополнительное влияние, несоответствующее их полярности. Бензол и диоксан, по-видимому, являются специфически сольватирующими растворителями основного характера, причем основные свойства диоксана выражены значительно сильнее. Основные свойства бензола ⁴ проявляются, по-видимому, вследствие способности бензола к поляризации в переходном состоянии. Следующую группу растворителей с близкой диэлектрической проницаемостью образуют хлорбензол, анизол и пиперидин. Ускоряющее действие на константы скоростей реакции гексафторбензола с пиперидином этих растворителей по сравнению с н.-гексаном можно объяснить проявлением этими растворителями неспецифической и специфической сольватации основного характера. В анизоле, имеющем несколько меньшую ϵ , чем хлорбензол, константа скорости реакции в 2 раза выше, чем в хлорбензоле, так как анизол имеет более выраженный основной характер. Естественно полагать, что хлорбензол, анизол, как и бензол, поляризуются в переходном состоянии. Пиперидин, как более сильное основание, чем хлорбензол и анизол оказывает наибольшее ускоряющее действие на скорость реакции гексафторбензола с пиперидином. Так, в хлорбензоле константа скорости этой реакции в 12 раз, анизоле 20 раз, а в пиперидине в 135 раз выше, чем в гексане. Ускоряющее действие на скорость реакции гексафторбензола с пиперидином 1,2-диметоксиэтана, тетрагидрофурана и 2-этоксизанола, имеющих близкие диэлектрические проницаемости, в основном, связано со специфической сольватацией основного характера. При этом основной катализ зависит от стерических особенностей молекул простых эфиров. Наличие в молекуле 1,2-диметоксиэтана, свободно вращающихся метильных и метиленовых групп, по-видимому, оказывает стерические препятствия к проявлению основного катализа. Так,

Таблица I

Кинетика реакции гексафторбензола с пиперидином в различных растворителях ^x.

№ п/п	Растворитель	Темпе- ратура °C	Константы скоростей $k \cdot 10^5$ $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	Относи - тельные констан- ты ско - ростей при 140°C	Энергия актива- ции E ккал/моль	$\lg A$	Диэлектрическая проницаемость растворителей ϵ при 25°C по данным [10]
I	2	3	4	5	6	7	8
II3	1 н.-Гексан	140	0,66	1,0	-	-	1,9
	2 Диоксан	100	$4,4 \pm 0,1$				
		130	$18 \pm 0,5$	41	14,3	4,0	2,2
		140	$27 \pm 1,0$				
		150	44				
	3 Бензол	100	$0,6 \pm 0,01$				
		120	$1,6 \pm 0,1$				
		130	$2,4 \pm 0,1$	5,2	13,4	2,6	2,27
		140	$3,4 \pm 0,3$				
	4 Анизол	100	$1,8 \pm 0,2$				
		120	$5,4 \pm 0,3$	20	15,2	4,2	4,3
		140	13 ± 1				

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8
5	Хлорбензол	I40	$7,6 \pm 0,1$	I2	-	-	5,6
6	Пиперидин	40	I,7				
		60	5,2				
		70	8,4	I35	IO,2	2,4	5,8
		80	13 ± 1				
		I00	23				
7	Тетрагидрофуран	I40	38	58	-	-	7,4
8	I,2-Диметокси - этан	I00	$6 \pm 0,7$				
		I20	$13 \pm 0,7$				
		I30	18 ± 2	38	8,8	0,9	$9,5^{xx}$
		I40	25 ± 1				
9	трет.-Бутанол	I40	7,5	II	-	-	IO,9
IO	н.-Гептанол	I40	9,2	I4	-	-	II,8
II	2-Этоксигэтанол	I40	34 ± 3	52	-	-	$13,7^{xx}$

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8
II 55	I2	Ацетофенон	I00	25			
			I20	55			
			I30	75	I67	II,3	3,0
			I40	110			I7,4
	I3	н.-Пропанол	I40	12 ± 1	I8	-	-
	I4	Бензонитрил	90	40			
			I00	60			
			I30	I60	350	10,2	2,8
			I40	230			26 ^{xx}
	I5	Метанол	I40	I7	26	I7,3	5,4
	I6	Нитробензол	I00	I7			
			I20	43 ± 3			
			I30	65 ± 6	I29	I2,5	3,6
			I40	85			34,8
	I7	Ацетонитрил	I00	18 ± 2			
			I20	43 ± 4		9,1	I,6
			I30	61 ± 3	II5		
			I40	76 ± 7			37,4

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8
1156	18 Нитрометан	100	51 ± 5				
		120	150 ± 15				
		130	330 ± 20	773	18,0	7,2	38,6
		140	510 ± 20				
	19 Этиленгликоль	140	27	41	-	-	38,7
	20 Сульфолан	70	23 ± 2				
		80	35 ± 4				
		90	78 ± 8	1910	14,6	5,7	44 xx
		100	120 ± 10				
	21 ДМСО	50	55				
		60	95				
		70	160	9550	12,8	5,4	48,5 xx
		80	240 ± 20				
		100	780 ± 80				

х) Значения констант, точность которых не указана, получены экстраполяцией текущих констант к нулю времени (см. табл. 2). xx) По данным 7,11,12

Таблица 2

Зависимость текущих констант скоростей реакции гексафторбензола с пиперидином от времени в различных растворителях.

№	Растворитель	Температура °C	Время мин.	Выход продукта %	Текущие константы скоростей $k \cdot 10^5$ $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	Константы скоростей экстраполи- рованные к нулю време- ни, $k \cdot 10^5$ $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7
1	н.-Гексан	140	1300	21	0,61	0,66
			2200	33	0,64	
			3100	38	0,59	
			4900	50	0,52	
			7300	59	0,45	
2	Пиперидин	40	40	31	1,6	1,7
			60	38	1,4	
			95	47	1,14	
			120	53	1,1	
			150	58	1,0	
		60	10	24	4,5	5,2
			15	30	3,9	
			20	37	3,8	
			30	44	3,2	
			40	50	2,8	
		70	10	38	8,3	8,4
			15	44	6,7	
			22	53	5,9	
			30	61	5,5	
			40	70	5,3	
		100	5	44	19,4	23
			7	46	16,0	
			8	47	12,7	
			12	66	14,4	

1157

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7
3	трет.-Бутанол	I40	69 I50 246 358 5I7 652	I4 26 37 46 56 63	7,5 7,I 6,9 6,5 6,3 6,2	7,5
4	н.-Гептанол	I40	60 I80 240 3I9 386 526	I7 39 49 58 63 7I	9,3 8,6 8,9 8,6 8,3 7,6	9,2
5	Ацетофенон	I00	30 63 90 I20 I82	2I 35 43 5I 6I	27,5 24,5 29,0 2I,6 I9,6	25
		I20	25 39 63 77	37 47 59 66	63,2 55,5 52,2 50,3	55
6	Ацетофенон	I30	I0 25 38 48 6I	22 39 54 60 68	83 70 76 72 73	75
		I40	I6 24 35 5I	4I 50 60 73	I20 I07 I0I I03	IIO

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7
7	Бензонитрил	90	26 60 113 212	38 41 46 68	63 45 20 20	40
		100	20 40 82 134	38 44 59 67	81 51 39 30	60
		130	10 15 20 25 35 45	38 39 46 48 54 62	187 125 119 102 84 76	160
		140	10 24 30 44	45 65 71 80	220 170 164 150	230
8	Нитробензол	100	45 77 107 137 171 211 274	22 32 35 43 47 53 60	19 18 15 15 14 13 13	17
9	Этиленгликоль	140	30 60 99 129 244	24 30 42 47 56	32 21 20,6 18,5 12,9	27

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7
			364	59	9,6	
			424	62	8,9	
			64I	65	6,5	
IO	ДМСО	50	I06	30	54	
			I92	45	53	
			336	59	46	55
			494	68	40	
		60	70	34	I00	
			II6	48	97	
			I58	53	85	95
			222	63	82	
			277	67	73	
			392	78	73	
		70	24	I9	I44	
			48	35	I46	
			86	48	I36	
			I20	58	I20	
			I48	67	I35	

диоксан, имеющий близкую основность и значительно меньшую диэлектрическую проницаемость, чем 1,2-диметоксиэтан, но жестко сочлененную молекулу, влияет также, как и 1,2-диметоксиэтан на скорость реакции. Следующую группу растворителей составляют алифатические спирты, которые по влиянию на константу скорости реакции гексафторбензола с пиперидином, можно расположить в следующий ряд: этиленгликоль>метанол>н.-пропанол>н.-гептанол>трет.-бутанол. Как видно, константы скоростей реакции в алифатических спиртах снижаются с понижением диэлектрической постоянной спиртов, несмотря на возрастание основности спиртов при увеличении длины цепи. Наибольшее влияние на скорость реакции гексафторбензола с пиперидином оказывают апротонные биполярные растворители. Эти растворители отличаются высокими значениями диэлектрических постоянных, однако, при близких ϵ их влияние на скорость реакции различно. Так, например, в бензонитриле, имеющем ϵ ниже, чем нитробензол, константа скорости реакции в 3 раза больше, чем в нитробензоле. По-видимому, способностью бензонитрила к поляризации в переходном состоянии можно объяснить, почему в ацетонитриле, имеющем ϵ выше, скорость реакции почти в 3 раза ниже, чем в бензонитриле. В нитрометане, имеющем близкие ϵ с нитробензолом, константа скорости реакции в 6 раз выше. Возможно, это увеличение констант скоростей реакции в нитрометане по сравнению с нитробензолом связано со способностью аци-формы нитрометана к электрофильному катализу. В случае сульфолана и диметилсульфоксида — помимо большого вклада неспецифической сольватации имеет место также специфическая сольватация основного характера, присущая окислам серы ⁵.

На рис. 2-3 представлены результаты измерения констант скоростей реакции гексафторбензола с пиперидином в среде бинарных смесей растворителей. В соответствии с представлениями В.А.Пальма резкое отклонение от прямолинейности зависимости $\lg k$ — мольная доля одного из растворителей в бинарной смеси является признаком специфической сольватации, линейность этой зависимости указывает на отсутствие специфической сольватации или сдвига сольватационного равнове-

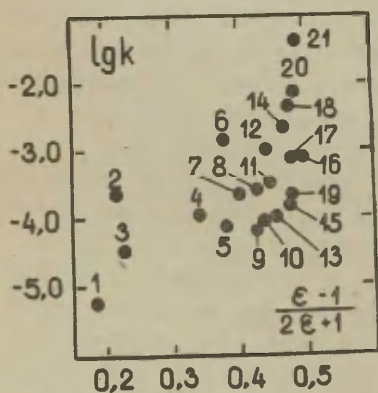


Рис. 1.

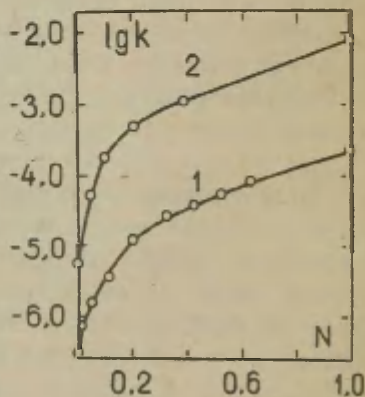


Рис. 2.

Рис. 1. Зависимости $\lg k$ от диэлектрической постоянной растворителей для реакции гексафторбензола с пиперидином при 140° 1-н.-гексан, 2-диоксан, 3-бензол, 4-анизол, 5-хлорбензол, 6-пиперидин, 7-тетрагидрофуран, 8-1,2-диметоксиэтан, 9-трет.-бутанол, 10-н.-гептанол, 11- 2-этоксиэтанол (этилцеллозольв), 12-ацетофенон, 13- н.-пропанол, 14-бензонитрил, 15-метанол, 16-нитробензол, 17-ацетонитрил, 18-нитрометан, 19-этиленгликоль, 20-сульфофан, 21-диметилсульфоксид (ДМСО).

Рис. 2. Зависимости $\lg k$ -мольная доля растворителя для реакции гексафторбензола с пиперидином в бинарной смеси растворителей: 1-н.-гексан - пиперидин от мольной доли пиперидина, 100° , 2-бензол- ДМСО от мольной доли ДМСО, 100° .

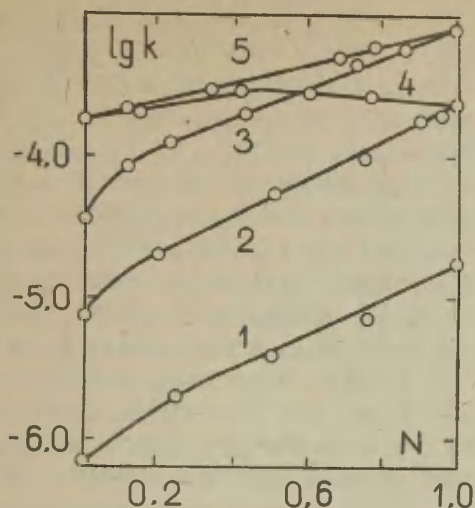


Рис. 3. Зависимости $\lg k$ – мольная доля растворителя для реакции гексафторбензола с пиперидином в бинарной смеси растворителей: 1. н.-гексан-метанол от мольной доли метанола, 100° , 2. н.-гексан-диоксан от мольной доли диоксана, 140° , 3. бензол-нитробензол от мольной доли нитробензола, 140° , 4. метанол-диоксан от мольной доли диоксана, 140° , 5. метанол-ацетонитрил от мольной доли ацетонитрила, 140° .

сия ⁶. В случае растворителей с сильно выраженными основными свойствами, ДМСО и пиперидина, на графике зависимости $\lg k$ – мольная доля этих растворителей в смеси с бензолом и н.-гексаном наблюдается картина, характерная для смеси неполярного и обладающего специфической сольватацией растворителей (рис. 2). Зависимость $\lg k$ – мольная доля пиперидина или ДМСО в смеси их с гексаном и бензолом криволинейна, что объясняется высокой опоспособностью пиперидина и ДМСО к специфической сольватации. Зависимость $\lg k$ – мольная доля для смеси ацетонитрила с метанолом прямолинейна, как это и следовало ожидать, для смеси двух растворителей, обладающих специфической сольватацией. Интересно выяснить природу вли-

яния на скорость реакции такого апротонного биполярного растворителя, как нитробензол. Гексафторбензол реагирует с пиперидином в среде нитробензола в 5 раз быстрее, чем в близком ему по полярности метаноле. Зависимость $\lg k$ - мольная доля нитробензола в смеси бензол-нитробензол-криволинейна (рис.3). Интересно отметить, что при реакции нитрогалоидбензолов с пиперидином или анилином², нитробензол влияет в основном за счет полярности среды (ионизирующей силы). Возможно с более электрофильным субстратом, каким является гексафторбензол, нитробензол может проявить основные свойства. Несколько неожиданным является наличие мало отклоняющейся от прямолинейной зависимости $\lg k$ - мольная доля диоксана или метанола в их смесях с н.-гексаном (рис3). Можно лишь предположить, что это связано с небольшим вкладом специфической сольватации диоксаном и метанолом по сравнению с рассмотренными выше пиперидином и ДМСО. Возможно, такое небольшое проявление специфической сольватации диоксаном и метанолом объясняется тем, что в изучаемой реакции нуклеофильный реагент - сильное основание, а субстрат в значительной степени электрофилен. По этой же причине влияние метанола на скорость изучаемой реакции значительно меньше, чем на скорость реакции п-нитрофторбензола с пиперидином⁷. Прибавление к метанолу диоксана, обладающего большей, чем метанол специфической сольватацией, приводит сначала к линейному увеличению $\lg k$, а затем, вследствие уменьшения полярности среды, поскольку диэлектрическая проницаемость диоксана меньше, чем метанола, наблюдается падение $\lg k$ (рис.3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка и осушка растворителей выполнены в соответствии⁸. Физико-химические показатели растворителей d_4^{20} , т.кип., n_D^{20} соответствовали литературным данным. Гексафторбензол применяли х.ч., с содержанием основного вещества по газо-жидкостной хроматографии 99% (динонилфталат 20% на целите - 560, гелий, детектор - катарометр) т.кип. 80,5°,

п²⁰_д I,3780. Кинетические измерения проводили в термостате Хепплера. Точность поддержания температуры $\pm 0,2^{\circ}$. Растворы субстрата и реагента готовили отдельно в колбах емкостью 25 мл весовым методом. Концентрации субстрата и реагента составляли 0,1 и 0,5 моль/л соответственно. Загружали по 1 мл растворов реагента и субстрата в 7-8 ампул из термостойкого стекла, охлаждали смесью льда с поваренной солью, продували азотом, после чего запаивали. Реакцию останавливали быстрым охлаждением ампул водой. После вскрытия содержимое ампулы разбавляли и спектрофотометрировали, как описано ранее³. В случае растворителей, сильно поглощающих в области 250 нм, скорость реакции определяли по убыли пиперидина обратным кислотно-основным титрованием в присутствии метилового красного. Константы скоростей реакции гексафторбензола с пиперидином рассчитывали по уравнению второго порядка с учетом расходования 2 молей пиперидина на 1 моль субстрата.

$$k = \frac{2,303\alpha}{a - 2b} \cdot \frac{1}{\tau} \lg \frac{b(a - 2x)}{a(b - x)} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

где а, в, х - концентрации реагента, субстрата и продукта в моль/л, τ - время, сек., α - коэффициент, учитывающий термическое расширение растворителя³. Ввиду некоторого падения наблюдаемых констант скоростей реакции от времени в ряде растворителей, вследствие протекания последовательно-параллельных реакций³, истинную константу скорости получали экстраполяцией к нулю времени. Значения текущих констант скоростей, экстраполяцией которых получены истинные константы скоростей, приведены в таблице 2.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A.J.Parker, *Advances Fluorine Compounds*, 3, 63 (1963);
A.J.Parker, *Quart. Revs.*, 16, 163 (1962);
A.J.Parker, *Advances Phys. Org. Chem.*, 5, 173 (1967);
A.J.Parker, *Chem. Revs.*, 69, 1 (1969).

- Чубар Б. Усп.хим., 34, 1227 (1965); Н.К.Данилова, С.М.Шейн. Реакц.способн.орг.соед., 4, 649 (1967); С.М.Шейн, Н.К.Данилова, ЖОрХ, 4, 1940 (1968); С.М.Шейн, Н.К.Данилова, ЖОрХ, 4, 1947 (1968); С.М.Шейн, А.В.Евстифеев, Реакц.способн.орг.соед., 5, 817 (1968); С.М.Шейн, А.В.Евстифеев, ЖОрХ, 5, 919 (1969); Л.А.Сучкова, С.М.Шейн, Реакц.способн.орг.соед., 6, 586 (1969).
2. С.М.Шейн, Л.А.Сучкова, Реакц.способн.орг.соед., 7, №2 (24) (1970), Н.К.Данилова, С.М.Шейн, Реакц.способн.орг.соед., 7, №2(24), 476 (1970).
 3. С.М.Шейн, П.П.Родионов, Кинетика и катализ, II, 000 (1970) (в печати).
 4. Дж.Пиментел, О.Мак-Клеллан, "Водородная связь", изд. "Мир", 1965, стр. 80, 175.
 5. Э.М.Арнетт, в книге: "Современные проблемы физической органической химии", "Мир"; М., 1967, стр. 265.
 6. И.Я.Коппель, В.А.Пальм. Реакц.способн.орг.соед., 6, 504 (1969).
 7. H.Suhr, Ber. Bunsenges Phys. Chem., 67, 893 (1963).
 8. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс, Органические растворители. Ил., М. 1958.
 9. Справочник химика, Госхимиздат, I, 1962, стр. 555.
 10. Справочник химика, Госхимиздат, I, 1962, стр. 950.
 11. F.Madaule- Aubry, Bull. Soc.Chim.France, 1966, 1457.
 12. В.С.Карован, Т.Е.Жеско, Н.Я.Цанова, Т.К.Темникова, Реакц.способн.орг.соед., 5, 376 (1968).

Nucleophilic Substitution in Polyfluoro-Aromatic Series. II. The Influence of the Nature of Solvent on the Rate of Reaction of Hexafluoro-Benzene with Piperidine

S.M.Shein, P.P.Rodionov

Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch,
A.S. of the U.S.S.R., Novosibirsk

Received September 7, 1970

S u m m a r y

The rates of the reactions of hexafluoro-benzene with piperidine in non-polar, polar, aprotic bipolar solvents, and their binary mixtures, have been measured. The rate constants have been observed to increase in the sequence of solvents: n-hexane < benzene < tert-butanol < chlorobenzene < n-heptanol < n-propanol < anisole < methanol < 1,2-dimethoxy-ethane < dioxan < 2-ethoxy-ethanol < tetrahydrofuran < acetonitrile < nitrobenzene < piperidine < acetophenone < benzonitrile < nitromethane < sulpholane < DMSO (see Table 1 in the Russian text), i.e. with increasing dielectric constants of the solvents. No correlation of the log k values with the Kirkwood function could be found (see Fig. 1). For the slightly polar solvents possessing a mobile π -electron system such as benzene, anisole, and chlorobenzene, the increase in rates, as compared with n-hexane, not corresponding to their polarities, can obviously be explained by the ability of these solvents to polarize in the transition state. The most accelerating effect on the rate, as compared with n-hexane, was exerted by the aprotic bipolar solvents. In the binary mixtures of non-polar and basic solvents, such as n-hexane and piperidine, benzene and DMSO, a curved dependence of the log k values on the molar fraction of the solvent has been observed (see Figs. 2 and 3). It has been pointed out that the changes in the rates depend on both the polarity of medium and the specific solvation of basic character.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ. III.
КАТАЛИЗ ПИПЕРИДИНОМ В РЕАКЦИИ ГЕКСАФТОРБЕНЗОЛА С ПИПЕРИДИ-
НОМ В н.-ГЕКСАНЕ, ДИОКСАНЕ И МЕТАНОЛЕ.

С.М.Шейн, П.П.Родионов

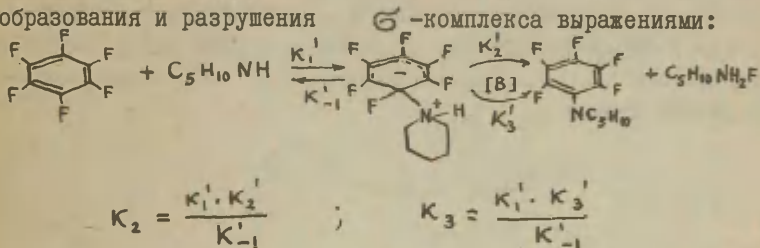
Новосибирский институт органической химии СО АН СССР

Поступило 7 сентября 1970 г.

Изучено влияние концентрации пиперидина [В] на скорость его реакции с гексафторбензолом в среде н.-гексана, метанола и диоксана. По найденным значениям наблюдаемых констант скоростей реакции (k) рассчитаны каталитические (k_3) и некаталитические (k_2) константы скоростей реакции по уравнению: $k = k_2 + k_3 [В]$. Найдено, что каталитические константы снижаются при переходе от н.-гексана к метанолу и диоксану то-есть в порядке увеличения специфической сольватации растворителем. Мера каталитического эффекта реагента k_3/k_2 указывает на значительный вклад электрофильного катализа в суммарный каталитический эффект пиперидина в его реакции с гексафторбензолом в среде н.-гексана. Высказано предположение о том, что понижение вклада электрофильного катализа пиперидином в метаноле и отсутствие катализа метанолом в некаталитических условиях связано с сольватацией реагента и субстрата метанолом.

Ранее нами^I было показано, что скорость реакции гексафторбензола с пиперидином в среде различных растворителей определяется не только полярностью среды, но и специфической сольватацией основного характера. В развитие этой

работы мы исследовали влияние пиперидина в качестве растворителя на скорости реакции с ним гексафторбензола. В том случае, когда пиперидин выступает в качестве реагента и растворителя, для пара-замещенных галоидбензолов ²⁻⁴ удается количественно оценить влияние растворителя на скорость реакции, так как наблюдаемые константы скорости реакции (k) связаны с некаталитическими (k_2) и каталитическими (k_3) константами и концентрацией пиперидина $[B]$, катализирующего реакцию, уравнением: $k = k_2 + k_3 [B]$. В соответствии с представленным на схеме двухстадийным механизмом реакции гексафторбензола с пиперидином некаталитические и каталитические константы связаны с константами образования и разрушения σ -комплекса выражениями:

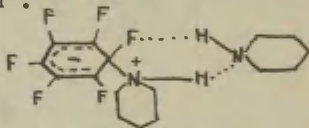


Для изучаемой реакции, несмотря на наличие атомов фтора в орто-положении к реакционному центру, следует ожидать катализа, присущего пара-замещенным галоидбензолам, так как атомы галоидов не обладают существенным орто-эффектом ⁵. Действительно, нами найдено, что наблюдаемые константы скоростей реакции гексафторбензола с пиперидином в метаноле, н.-гексане и диоксане растут с увеличением концентрации пиперидина (рис. I).

По этим данным вычислены значения каталитических и некаталитических констант, а также их отношение (k_3/k_2) (табл. I), которое является мерой каталитического эффекта ², и позволяет судить о природе катализа.

При изучении катализа пиперидином в реакциях пара-замещенных галоидбензолов с пиперидином было показано наличие основного и электрофильного катализа ⁴. Основной катализ

аминами заключается в отрыве протона от NH группы амина в промежуточном π -комплексе, электрофильный — в отрыве уходящего атома галоида вследствие образования водородной связи между последним и водородом NH группы реагента. Было найдено⁴, что мера каталитического эффекта (k_3/k_2) для реакции пара-замещенных хлор- и бромбензолов, для которых характерен только лишь основной катализ, составляет 1,5–2,5, а для реакции фторпроизводных достигает величины 50–80, что объясняется электрофильным катализом. Аналогичные закономерности наблюдаются и в реакциях с ароматическими аминами⁶. По полученным нами данным величина k_3/k_2 в реакции гексафторбензола с пиперидином в н.-гексане указывает на наличие основного и электрофильного катализа, то-есть, бифункционального катализа, который может быть представлен на примере промежуточного π -комплекса следующей схемой :



В случае проведения реакции в метаноле и диоксане отношения k_3/k_2 невелики (табл. I). Причины понижения электрофильных свойств пиперидина в среде метанола в реакции гексафторбензола с пиперидином, по-видимому, заключаются в конкурирующих с электрофильным катализом сольватационных эффектах: сольватации пиперидина метанолом, понижающей основность пиперидина и затрудняющей доступ реагента к субстрату, а также сольватации самого субстрата метанолом, вследствие его значительной электрофильности. Аналогичная картина понижения катализа пиперидином при переходе к метанолу и тетрагидрофурану наблюдается и в реакции п-нитрофторбензола с пиперидином³, где соотношение k_3/k_2 при 50° составляет 0,21 и 1,0 соответственно. В то же время, каталитические электрофильные свойства метанола сильнее выражены в реакции пиперидина с п-нитрофторбензолом, чем с гексафторбензолом. Так, например, увеличение скорос-

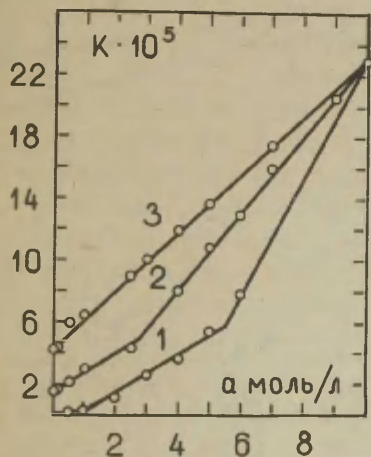


Рис.1.

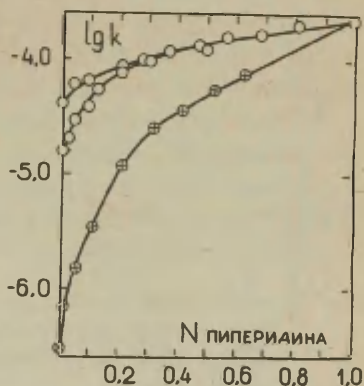


Рис.2.

Рис.1. Зависимости наблюдаемых констант скоростей реакций гексафторбензола с пиперидином от концентрации пиперидина при 100° в среде н.-гексана (1), метанола (2) и диоксана (3).

Рис.2. Зависимости $\lg k$ для реакции гексафторбензола с пиперидином от мольной доли пиперидина в бинарных смесях с н.-гексаном (x), метанолом (o) и диоксаном (•).

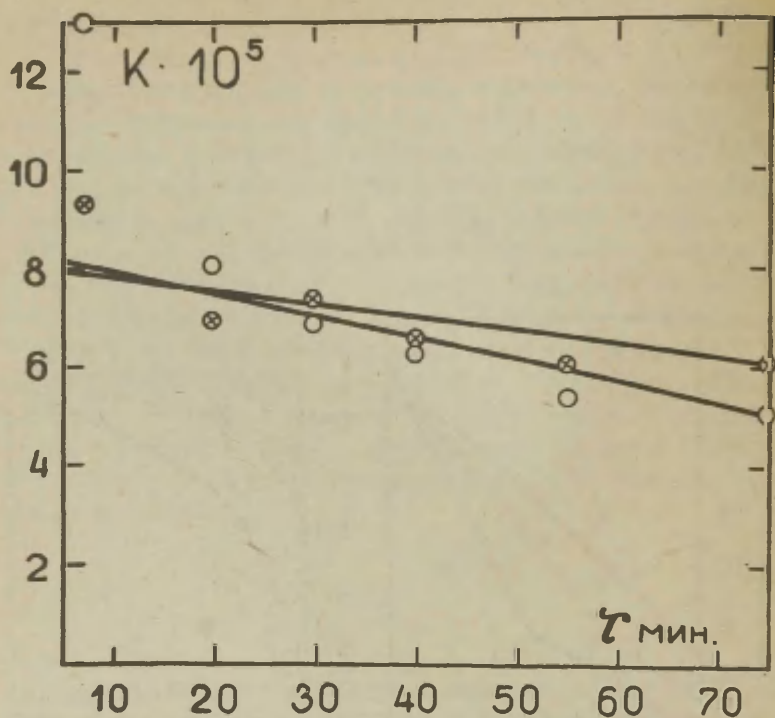


Рис.3. Зависимости наблюдаемых констант скоростей реакции гексафторбензола с пиперидином в среде метанола от времени при 100° ; $a = 3,73$, $b = 0,1$ моль/л (измерено спектрофотометрически \circ , титриметрически \times).

Таблица I

Каталитические (k_3), некаталитические (k_2) константы скоростей реакций гексафторбензола с пиперидином в среде н.-гексана, метанола и диоксана при 100° .

Растворители	$k_3 \cdot 10^5$ л ² ·моль ⁻² ·сек ⁻¹			$k_2 \cdot 10^5$ л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹		k_3/k_2
н.-Гексан ^{х)}	0,32	1,4	4,0	0,03	10,47, 133	
Метанол ^{х)}		1,3	2,5	1,6	0,8	1,6
Диоксан		1,9		4,3	0,44	

х) Несколько значений каталитических констант соответствуют линейным участкам на рис. I. Наличие этих значений объясняется изменением свойств среды при увеличении концентрации пиперидина в метаноле и н.-гексане. В диоксане наличие одной прямолинейной зависимости от концентрации пиперидина, возможно, объясняется большей близостью каталитических свойств у диоксана к пиперидину по сравнению с н.-гексаном и метанолом.

Таблица 3

Наблюдаемые константы скоростей реакции гексафторбензола с пиперидином в среде метанола, измеренные спектрофотометрически и титриметрически при 100° $a = 3,7$; $b = 0,1$ моль/л.

Время, мин.	Выход %		$k \cdot 10^5$ л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	
	спектрофотометрически	титриметрически	спектрофотометрически	титриметрически
7	19	14	13	9,3
20	31	27	8,1	6,9
30	37	41	6,9	7,4
40	43	45	6,3	6,6
55	49	53	5,4	6,1
75	58	64	5,1	6,1

Экстраполированное значение

8,4

8,0

Таблица 2

Наблюдаемые константы скоростей реакций ($\text{к} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$) гексафторбензола с пиперидином в н.-гексане, метаноле и диоксане в зависимости от концентрации пиперидина при 100° .

н.- Г е к с а н			М е т а н о л			Д и о к с а н		
Концент- рация пипери- дина м/л	Мольная доля пипери- дина в бинар - ной смеси с н.-гек- саном	$\text{к} \cdot 10^5$	Концент- рация пипери- дина м/л	Мольная доля пипери- дина в бинар - ной смеси с н.-гек- саном	$\text{к} \cdot 10^5$	Концент- рация пипери- дина м/л	Мольная доля пипери- дина в бинар - ной смеси с диокса- ном	$\text{к} \cdot 10^5$
0	0	0,03	0	0	1,6	0	0	4,3
0,1	0,01	0,07	0,1	0,0044	1,7	0,1	0,009	4,4
0,5	0,055	0,15	0,5	0,022	2,1	0,5	0,045	6,0
1,0	0,107	0,35	1,0	0,044	3,0	1,0	0,090	6,5
2,0	0,212	1,2	2,5	0,12	4,4	2,5	0,21	9,0
3,0	0,315	2,6	4,0	0,22	8,0	3,0	0,274	10,0
4,0	0,418	3,7	5,0	0,30	10,8	4,0	0,370	12,0
5,0	0,518	5,5	6,0	0,50	13,0	5,0	0,470	13,7
6,0	0,617	7,8	7,0	0,56	16,0	7,0	0,680	17,5
10,0	1,0	23,0	9,0	0,81	20,6	10,0	1,0	23,0
			10,0	1,0	23,0			

той реакций с пиперидином при переходе от бензола к метанолу в случае п-нитрофторбензола составляет 37 раз³, а в случае гексафторбензола 5 раз¹, что, по-видимому, связано с большей электрофильностью гексафторбензола и большей сольватацией его метанолом. Уменьшение вклада электрофильного катализа пиперидином в реакции с гексафторбензолом в среде диоксана (табл. I) по-видимому, связано с сольватацией реагента растворителем, а также конкурированием диоксана и пиперидина в процессе основного катализа. Если представить результаты кинетических измерений реакции гексафторбензола с пиперидином в бинарных смесях пиперидина с диоксаном и метанолом в координатах $\lg k$ - молярная доля пиперидина (табл. 2, рис. 2), то полученные графические зависимости носят криволинейный характер, что свидетельствует о смещении сольватационного равновесия⁷ при увеличении концентрации пиперидина вследствие специфической сольватации пиперидином. Эти данные указывают на более сильную специфическую сольватацию пиперидином по сравнению с диоксаном и метанолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика кинетических измерений, очистка растворителей и реагентов описаны ранее⁸. За ходом реакции гексафторбензола с пиперидином в н.-гексане наблюдали спектрофотометрически по накоплению N-пентафторфенилпиперидина, в диоксане титриметрически в присутствии ализаринового красного С⁹, а в метаноле обоими методами. При спектрофотометрическом определении концентрации продукта следует учесть, что рН анализируемого раствора и растворителя в кювете сравнения (после подкисления кинетического раствора⁸) должны быть одинаковыми. Текущие наблюдаемые константы скоростей k (л·моль⁻¹·сек⁻¹) определяли по уравнению второго порядка, с учетом расходования 2-х молей реагента на моль субстрата.

$$k = \frac{2,303 \alpha}{\alpha - 2\beta} \cdot \frac{1}{t} \lg \frac{\beta(\alpha - 2x)}{\alpha(\beta - x)}$$

где α , β , χ -концентрации реагента, субстрата и продукта, моль/л, τ -время в сек., α -коэффициент, учитывающий термическое расширение растворителя. В связи с тем, что наблюдаемые константы скоростей реакций линейно снижались с течением времени, истинное значение констант получали экстраполяцией констант к нулю времени⁸ (рис.3). Разница в величинах констант, полученных спектрофотометрически и титриметрически составляет $\pm 5\%$ (табл.3). Величины каталитических констант скоростей ($k_3 \cdot \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) определяли как тангенс угла наклона графической зависимости $k_{\text{набл.}}$ - концентрация пиперидина (рис.1). Значения некаталитических констант скоростей определяли экстраполяцией этой же зависимости к нулю концентрации пиперидина. Концентрация субстрата варьировалась от 0,02 до 0,1 моль/л концентрации реагента от 0,1 до 10,0 моль/л.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С.М.Шейн, П.П.Родионов, Реакц. способн.орг.соед., 7, предыдущее сообщение (1970).
2. S.D.Rose, Progr. Phys. Org. Chem., 1, 31 (1963).
3. H. Suhr, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 67, 893 (1963).
4. Н.К.Данилова, С.М.Шейн, Реакц. способн.орг.соед., 7, вып.2 (1970).
5. С.М.Шейн, Л.А.Козорез, В.А.Игнатов, Реакц.способн. орг.соед., 2, №3, 152 (1962), Р.Филлер. Доклад на 5-ом международном симпозиуме по химии фтора, Москва, июль, 1969 г.
6. Л.А.Сучкова, С.М.Шейн, Реакц.способн.орг.соед., 7, №2 (1970).
7. И.А.Коппель, В.А.Пальм, Реакц. способн.орг.соед., 6, вып.2, 504 (1969).
8. С.М.Шейн, П.П.Родионов, Кинетика и катализ, II (1970).
9. Е.К.Киселева, Анализ фторсодержащих соединений, Химия, М.-Л., 1966 г., стр. 74.

Nucleophilic Substitution in Polyfluoro-Aromatic Series. III. Piperidine Catalyzed Reaction of Hexafluoro-Benzene with Piperidine in n-Hexane, Dioxan, and Methanol

S.M.Shein, P.P.Rodionov

Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch,
A.S. of the U.S.S.R., Novosibirsk

Received September 7, 1970

S u m m a r y

The influence of the concentration of piperidine [B] on the rate of the reaction of hexafluoro-benzene with piperidine in n-hexane, methanol, and dioxan at 100°C has been investigated. The catalytic coefficients and the non-catalytic rate constants (k_3 and k_2 , respectively) have been calculated from the observed values of the rate constants (k) obtained for the reactions studied according to the equation $k = k_2 + k_3 [B]$. The piperidine catalysis in the reactions studied, in spite of the fluorine atoms in ortho-position with respect to the reaction centre, indicates that the fluorine atoms, differently from the nitro group, do not exert any essential ortho-effect. A decrease in the catalytic coefficient, when passing from n-hexane to methanol and dioxan, i.e. in the sequence of increasing specific solvation, has been observed. The k_3/k_2 ratio, measuring the catalytic effect of the reagent in solvent, indicates a considerable contribution of the electrophilic catalysis to the total catalytic effect of piperidine in its reaction with hexafluoro-benzene in n-hexane (see Table 1 in the Russian text).

It has been assumed that the decrease in the contribution of the electrophilic piperidine catalysis in methanol and the absence of the methanol catalysis under the conditions for the non-catalytic reactions are due to the methanol solvated reagent and substrate.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ ГРИНЬЕРА

УП. Некоторые амины

Д.Коппель, А.Туулметс

Тартуский государственный университет, лаборатория химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 15 октября 1970 г.

Кинетика реакции пропилмагнийбромиды с пинаколином исследована в триэтиламин и диметиланилин. По наблюдаемой кинетической картине изученные растворители обнаруживают сходство с большинством из простых эфиров. Вкратце обсуждено влияние растворителей на удельные константы скорости реакций присоединения, восстановления и енолизации.

Протекание реакций магнийорганических соединений в аминах изучено недостаточно. В какой-то мере исследовано влияние некоторых аминов на выходы продуктов реакций с кетонами¹⁻⁴. Установлено ускоряющее влияние добавок аминов на реакцию с гексином^{5,6}. Отмечено сравнительно слабое, в основном тормозящее, влияние добавок аминов на реакции с нитрилами⁷ и кетонами^{8,9}. Сообщается также^{9,10}, что начальная скорость восстановления пинаколины уменьшается при переходе от простых эфиров к аминам. Нами была исследована кинетика реакции дипропилмагния с пинаколином в триэтиламин и диметиланилин⁴.

В порядке более детального изучения поведения несимметрических магнийорганических соединений в аминах мы исследовали кинетику реакции пропилмагнийбромиды с пинаколином в тех же триэтиламин (ТЭА) и N,N-диметиланилин (ДМА). Упомянутые амины выбраны с учетом заметных различий в их основностях, пространственных эффектах и полярностях.

Экспериментальная часть

Все реагенты тщательно очищались, их чистота проверялась при помощи ГТХ. Все операции с очищенными реагентами и растворами Гриньяра проводились в атмосфере чистого сухого аргона. Диэтиловый эфир (ДЭЭ) сушился прокаленным хлористым кальцием и перегонялся над реактивом Гриньяра. Амины сушились едким калий и перегонялись над металлическим натрием, причем ДМА при пониженном давлении.

н-Пропилмагнийбромид в ДЭЭ и ТЭА приготавливался обычным способом. Для получения раствора в ДМА из эфирного раствора эфир отгонялся и сухой остаток растворился в ДМА.

Непосредственно перед измерениями растворы анализировались на содержание основного магния. Для ацидиметрического анализа проба, взятая из раствора в ТЭА, освобождалась от растворителя в вакууме. Ацидиметрический анализ проб в ДМА проводился в спиртовых растворах применением бромтимолового синего в качестве индикатора.

Таблица I

Результаты кинетических измерений

ТЭА				ДМА	
3.5°C		10°C		20°C	
[a]н.	к сек ⁻¹	[a]н.	к сек ⁻¹	[a]н.	к сек ⁻¹
0.060	0.23	0.075	0.80	0.086	0.74
0.087	0.41	0.111	1.01	0.088	0.73
0.118	0.57	0.122	0.97	0.099	0.79
0.151	0.80	0.132	0.99	0.121	0.83
0.158	0.76	0.135	0.91	0.135	0.90
0.165	0.72	0.146	1.22	0.162	0.91
0.173	0.80	0.151	1.07	0.178	0.93
0.238	0.93	0.152	1.00	0.212	0.97
0.290	1.00	0.155	1.01		
0.298	1.00	0.210	1.17		

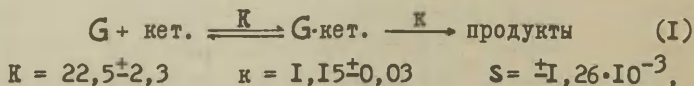
Кинетика реакции измерялась по выделению тепла в ходе реакции, согласно методике, описанной ранее^{II}. Измерения проводились в псевдомономолекулярных условиях с варьированием концентрации реактива Гриньяра. Термограммы реакций регистрировались при скоростях движения ленты самописца 5 или 15 мм/сек. Кинетические опыты проводились в ДМА при 20°C в промежутке концентраций реактива Гриньяра 0,086-0,2н. и в ТЭА при 3,5 и 10°C, концентрация 0,06-0,30 н. Результаты измерений приведены в таблице 1.

Анализ продуктов реакции в ТЭА проводился так как описано в⁴. Концентрация пропилмагнийбромида 0,34 н., пинаколина менее 0,1 М. Результаты приведены в таблице 2.

Обсуждение результатов

Зависимости наблюдаемых констант скоростей первого порядка от концентрации пропилмагнийбромида изображены на рис. 1. Большой разброс точек, особенно в случае ТЭА при 10°C, обусловлен тем, что изученные скорости реакции, несмотря на максимально возможное в нашей аппаратуре понижение температуры опыта, находятся вблизи верхней границы возможностей имеющейся методики^{*}). Тем не менее, основная картина зависимости вполне наблюдается.

Сравнение зависимостей на рис. 1 с картинами зависимостей, наблюдаемых в случае простых эфиров (кроме ТГФ), обнаруживает некоторое сходство между ними. Эта же зависимость в ДМА, например, так же хорошо описывается параметрами формальной бимолекулярной схемы:



^{*}Термографическая методика измерения кинетики ставит границы также концентрации кетона. Поэтому, соблюдая псевдомономолекулярность процесса, разбавление раствора магнийорганического соединения возможно только до известных пределов.

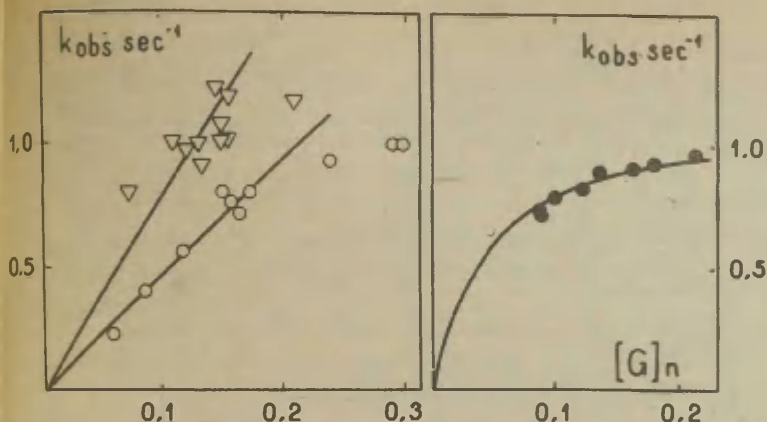
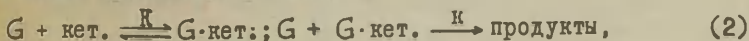


Рис. I.

Зависимость наблюдаемой константы скорости первого порядка от концентрации пропилмагнийбромида в ТЭА, (○ 3,5°C ▽ 10°C) и в ДМА (•)

как и в случае простых эфиров^{12*}). На этом основании можно предполагать, что в аминах механизм реакции в общих чертах такой же как и в простых эфирах, т. е. подчиняющийся формальной тримолекулярной схеме^{13,14}:



а пропилмагнийбромид в изученных аминах заметно ассоциирован^{12,14}), чем и вызвана кажущаяся картина бимолекулярной реакции^{12,14}. Такое предположение логично, если учесть, что

* Подчеркнем, что даже в случае простых эфиров эти параметры являются чисто формальными и не имеют содержания, вытекающего из схемы (I).

** Ассоциация магнийорганических соединений в аминах изучена мало. Эшби предполагает мономерность алкилмагнийгалогенидов в ТЭА^{13,16}, однако в настоящее время вопрос окончательно не решен.

Таблица 2

Влияние растворителя на выходы продуктов реакции

Растворитель	EtMgBr + Pr ₂ CO ^a			PrMgBr + tBuCOMe ^b		
	В	Р	А	В	Р	А
ДЭЭ	4	22	74 ¹⁸	10	28	62 ²⁰
ТГЭ	8	61	31 ¹⁸	15	39	46 ²¹
ДМА	14	6	80 ¹⁹
ТЭА	92	сл.	7 ¹⁹	89	6	5

а) Литературные данные, небольшой избыток RMgBr. Данные пересчитаны на 100% суммарный выход продуктов енолизации(В) восстановления (Р) и присоединения (А).

б) Наши данные, значительный избыток RMgBr.

изученные амины, в частности ТЭА, не являются, повидимому, особо сильными комплексообразователями относительно магний-органических соединений^{4,17}.

В связи с вышесказанным представляет интерес сравнить амины с простыми эфирами по влиянию на выходы продуктов реакции. По данным, собранным в таблице 2, простые эфиры и ДМА, несмотря на некоторое непостоянство в соотношениях выходов восстановления и присоединения, довольно сходны между собой, а в ТЭА, в отличие от остальных растворителей, переобладает реакция енолизации. Не исключено, что данная реакция в ТЭА протекает в основном по истинно бимолекулярному механизму без предварительной координации реагентов, как это предполагает Рабезяка¹⁹, однако имеющихся данных недостаточно для различения этих путей реакции.

Скорость реакции в изученных растворителях оказалась неожиданно высокой. Проведение прямых через приблизительно линейные участки (до концентрации 0,2 н.) на рисунке 1 дает наклоны с размерностью бимолекулярной константы скорости: 4,6 при 3,5°C и 7,8 при 19°C, на основании чего можно оценить кажущуюся энергию активации на 12 ккал/моль и нак-

дон при 20°C не менее 16. В случае ДМА такой наклон, повидимому, имеет величину около 8 - 10. Сравнение с аналогичными характеристиками реакции в случае простых эфиров, т.е. с константами скорости k в тримолекулярной схеме (2), имеющими такую же размерность, обнаруживает (таблица 3) весьма сильную зависимость скорости реакции от растворителя^ж). То же самое относится к удельным характеристикам реакций енолиза-ции, восстановления и присоединения, определенным разделением константы скорости по относительным выходам продуктов параллельных реакций.

Таблица 3

Общая и удельные константы скорости реакции
в аминах и простых эфирах при 20°C.

Растворитель	k л.г-экв. $\cdot 10^{-1}$ сек $^{-1}$	Удельные константы скорости		
		В	В	А
ТЭА	≥ 16	≥ 14	~ 0.8	~ 0.8
ДМА	≥ 9
ДЭЭ	0.224 ²⁰	0.022	0.063	0.139
ТГФ	0.092 ^{II}	0.014	0.036	0.042

Из данных в табл. 2 и 3 вытекает, что вероятное значение константы скорости реакции присоединения в ДМА больше, чем в ТЭА. Повидимому, следует предполагать существование целого ряда механизмов влияния растворителя на скорости этих реакций. Один из них, вероятно, осуществляется через влияние на положение равновесия Шленка, от которого зависит содержание констан-

^ж) Согласно же Витту и Христовой^{9,10} скорость реакции восстановления уменьшается в последовательности ДЭЭ > ТГФ > амины. Не исключено, что это обусловлено спецификой их экспериментальной методики. Авторы определили константы скорости по выходу гексенов (продуктов реакции восстановления) после 4-часового отстояния реакционной смеси. Имея ввиду наши данные, следует, может быть, считаться с возможностью, что к этому времени реакция в аминах полностью протекла, а в расчете константы скорости использовался конечный выход гексенов.

ты к (в таблице 3), как было указано ранее^{II}. По имеющимся данным^{16, 22, 23} удельное содержание диалкилмагния в растворе реактива Гриньяра возрастает в следующем ряду растворителей: ТЗА < ДЭЭ < ТГФ, что совпадает с последовательностью их способности к сольватации в смысле прочности комплекса (ср.⁴). Кроме того, вероятно влияют (ср. также табл. 3) основность, стерика и полярность растворителя, действующие в разных направлениях, причем, чувствительности параллельных реакций к их влиянию могут быть различны. Полное решение проблемы возможно только на основе количественной обработки экспериментального материала значительно большего объема.

Л и т е р а т у р а

1. A.Kirrmann, J.Rabesiaka, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 2370.
2. J.Rabesiaka, *ibid*, 1968, 2493.
3. A.Gaset, A.Lattes, C. r., 269C, 636 (1969)
4. Д.Коппель, С.Вайга, А.Туулметс, этот сборник, 7, 898 (1970).
5. J.H.Wotiz, C.A.Hollingsworth, R.E.Dessy, J. Org. Chem., 23, 228 (1958).
6. J.H.Wotiz, C.A.Hollingsworth, A.W.Simon, *ibid*, 24, 1202 (1959).
7. A.A.Scala, E.I.Becker, *ibid*, 30, 3491 (1965).
8. H.O.House, J.E.Oliver, *ibid*, 33, 929 (1968).
9. Е.И.Христова, диссертация, М. 1969.
10. С.В.Витт, Е.И.Христова, Изв. АН СССР сер. хим., 1969, 1780 и в печати.
11. Д.Коппель, Л.Маргна, А.Туулметс, этот сборник, 5, 1041 (1968).
12. Д.Коппель, М.Луук, А.Туулметс, *ibid*, 6, 246 (1969)
13. E.C.Ashby, R.Duke, H.M.Neumann, J. Am. Chem. Soc., 89, 1964 (1967).
14. А.Туулметс, этот сборник, 6, 854 (1969).
15. E.C.Ashby, J. Am. Chem. Soc., 87, 2509 (1965)
16. E.C.Ashby, F.W.Walker, J. Org. Chem., 33, 3821 (1968).

17. D.Коппель, А.Туулметс, этот сборник, 7, 911 (1970).
18. R.Hamelin, Bull. Soc. Chim. Fr., 1963, 915.
19. J.Rabesiaka, *ibid*, 1968, 2493.
20. А.Туулметс, этот сборник, 4, 17 (1967).
21. С.Касък, А.Туулметс, *ibid*, 4, 163 (1967).
22. M.B.Smith, W.E.Becker, Tetrahedron, 23, 4215 (1967).
23. D.F.Evans, V.Fazakerley, Chem. Commun., 1968, 974.

Effect of Solvents on Grignard
Reaction. VII. Some Amines

J.Koppel, A.Tuulmets

Chemistry Department, Tartu State
University, Tartu, Estonian S.S.R.

Received October 15, 1970

S u m m a r y

The kinetics of the reaction of n-propylmagnesium bromide of an excess with pinacolone in triethylamine (TEA) and in N,N-dimethylaniline (DMA) have been investigated.

The experimental data are given in Table 1 (see the Russian text). The mode of dependence of the pseudo first-order rate constant on the Grignard reagent concentration seems to be similar to that in case of ethers (except THF). The reaction rates in the investigated amines exceed greatly the rates in ethers. The slopes of roughly linear parts of the plots of k_{obs} vs. Grignard concentration in TEA (see Fig.) are equal to 4.6 at 3.5°C and to 7.8 at 10°C. The estimated slope value for 20°C is not less than 16. The slope in DMA at 20°C is about 9 l.g-eq⁻¹.sec⁻¹. The yields of enolization, reduction, and addition reactions (see Table 2) were used to obtain the partial rate constants of these parallel reactions (see Table 3). The probable value of the addition rate constant in DMA exceeds that in TEA. The data in Table 3 suggest that there must be several different pathways for the solvent to influence the reactivity of Grignard compounds.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ ГРИНЬЯРА

VIII. Метилаль и диэтиловый эфир диэтиленгликоля.

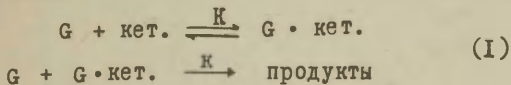
Ю. Коппель, А. Туулметс

Тартуский государственный университет, лаборатория химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 15 октября 1970 г.

Кинетика реакции пропилмагнийбромида с пинаколином исследовалась в метилале и диэтиловом эфире диэтиленгликоля. Найдено, что исследованные растворители ведут себя подобно тетрагидрофурану. Обсуждены некоторые вопросы механизма реакции Гриньяра и влияния растворителя на ее протекание. Сделаны некоторые обобщения.

Ранее было отмечено различное в формально-кинетическом смысле поведение реактива Гриньяра в тетрагидрофуране (ТГФ) и остальных простых эфирах^{1,2}. На примере диэтилового эфира (ДЭЭ) было показано³, что после учета ассоциации наблюдаемая псевдомономолекулярная константа скорости во всех простых эфирах однотипно зависит от концентрации реактива Гриньяра, а эту зависимость можно объяснить⁴ тримолекулярной схемой реакции:



где G – реактив Гриньяра и равновесие устанавливается очень быстро.

Для проверки этих предположений, а также для расширения круга изученных простых эфиров мы исследовали кинетику реакции пропилмагнийбромида с пинаколином в метилале и диэтиловом эфире диэтиленгликоля (ДЭДЭГ). Последний как бидентатное

основание должен обладать сильной сольватационной способностью⁵, метилаль же не проявляет себя бидентатным⁶, а по общим соображениям должен занимать промежуточное положение между ДЭЭ и ТГФ, хотя, однако, относительно дипропилмагния был более близок последнему^{7,8}.

Кинетика реакции измерялась в псевдомономолекулярных условиях по выделению тепла в ходе реакции, согласно методике, описанной ранее^{1,7}. Результаты эксперимента приведены в таблице I.

Результаты кинетических измерений
Температура 20°C.

Таблица I

Метилаль		ДЭДЭГ	
[G] н.	к.10 ² сек ⁻¹	[G] н.	к.10 ² сек ⁻¹
0.100	1.00	0.148	0.630
0.169	2.86	0.186	0.872
0.183	3.35	0.195	1.06
0.213	4.54	0.252	1.32
0.240	5.76	0.262	1.24
0.291	8.47	0.292	1.50
0.398	15.8	0.370	2.03
0.440	19.4	0.380	2.15
0.502	25.2	0.450	2.53
0.552	30.5	0.505	3.36
0.556	30.9	0.585	3.80
0.580	33.6	0.645	4.36
0.680	46.2	0.675	4.35

Оказывается, что зависимость наблюдаемых констант скорости первого порядка от концентрации пропилмагнийбромиды хорошо подчиняется уравнению

$$k_{\text{овс}} = \frac{K k [G]^2}{1 + K [G]}, \quad (2)$$

вытекающему из тримолекулярной схемы реакции (I)⁴. Вычислен-

ные параметры K и k приведены в таблице 2, там же помещены для сравнения аналогичные параметры, определенные ранее в других растворителях. Найденная зависимость указывает на сходство изученных растворителей с ТГФ. Кроме того, на основании этого можно с достаточной вероятностью предполагать, что пропилмагнийбромид в них практически не ассоциирован.

Константы равновесия K в таблице 2 для ДЭЭ, метилала и ТГФ повидимому коррелируются (рис. 1) со стерическими постоянными E_s° растворителей, определенными на основании принципа

Таблица 2

Сравнение кинетических параметров реакции
в разных растворителях. (при 20°C).

Растворитель	K	k^r
ТЭА ^a	...	~ 1.6
ДЭЭ ^b	35 ± 20	0.224 ± 0.015
метилаль	20 ± 11	0.273 ± 0.015
ДЭДЭГ	7.8 ± 2.2	0.079 ± 0.005
ТГФ ^b	5.0 ± 1.4	0.092 ± 0.008

а) триэтиламин, из работы⁹, сумма удельных констант скоростей реакций присоединения и восстановления.

б) из работы³, с учетом ассоциации и предположением реагирования только мономерных частиц.

в) из работы¹ г) размерность л.г-экв. $^{-1}$ сек $^{-1}$

изостерности^{10,7}, Для ДЭДЭГ трудно априорно оценить эффективное значение E_s° . Знак параметра чувствительности ($\delta \approx -0.6$) согласуется с физическим смыслом параметра K . Действительно, стерика растворителя должна препятствовать эффективной координации растворителя с атомом магния, тем самым повышая кислотность последнего.

Последовательность констант скоростей k в таблице 2 совпадает с обратной последовательностью диэлектрических

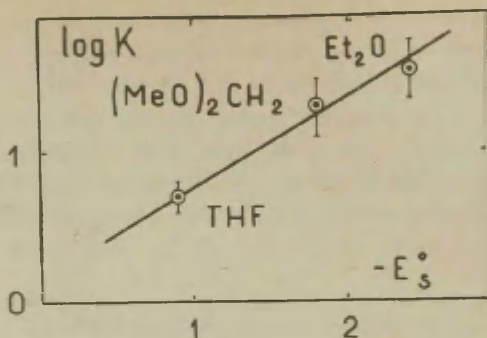


Рис. I.

Корреляция константы равновесия со стерическими параметрами растворителей.

постоянных растворителей, однако хорошей корреляции с функцией Кирквуда нет. Новидимому, вклад специфической сольватации также не мал. Кроме того, положение равновесия Шленка, которое влияет на тонкое содержание параметра k^I , сильно зависит от растворителя^{I, I2}. Тем не менее кажется, что влияние полярности среды в данном случае значительное, как и ожидалось в связи с результатами последних наших работ^{8,9}. Это, в свою очередь, подтверждает физический смысл, присвоенный параметру k .

Все же следует иметь ввиду, что простая тримолекулярная схема (I) реакции и выражение (2) для наблюдаемой константы скорости являются некоторым, может-быть даже очень грубым приближением, выполняющимся только в пределах погрешностей имеющегося экспериментального материала. На весьма сложное содержание параметров K и k мы указали уже ранее^I. Следует еще добавить, что до сих пор не учитывались неспецифические эффекты среды. Недавно мы показали значительную чувствительность константы скорости рассматриваемой реакции в ДЭЭ к влиянию полярности среды⁸. Известно^{I3}, что с повышением концентрации диэлектрическая постоянная реактива Гриньяра

быстро растет, достигая, например, в случае этилмагнийбромида в ДЭЭ при I н. концентрации величину 35. Если оказывается, что с повышением концентрации реактива Гриньяра чувствительность скорости его реакции к диэлектрической постоянной системы существенно не уменьшается, следует, что наблюдаемый формальный порядок реакции сильно занижен, а на самом деле реакция имеет кинетический порядок по реактиву Гриньяра значительно выше двух, что указывает на чрезвычайно сложный механизм реакции.

На настоящем этапе исследований все же является целесообразным использовать установленные приближенные формально-кинетические закономерности для некоторой классификации растворителей по их влиянию на природу и реакции магнийорганических соединений. На наш взгляд можно выделить два основных типа сольватирующих растворителей:

А. тип ДЭЭ. Формальная зависимость $k_{\text{ов}}$ от концентрации реактива Гриньяра соответствует бимолекулярной схеме², после учета ассоциации – тримолекулярной. Реактив Гриньяра заметно ассоциирован, равновесие Шленка сдвинуто в сторону RMgX .

Растворители с относительно слабой сольватационной способностью – большинство простых эфиров. Возможно, что к этой группе относится и большинство аминов⁹.

В. тип ТГФ. Зависимость $k_{\text{ов}}$ от концентрации реактива Гриньяра согласно тримолекулярной схеме (I). Ассоциация реактива Гриньяра практически отсутствует, положение равновесия Шленка промежуточное или сдвинуто в сторону R_2Mg .

Растворители сильной сольватационной способности – ТГФ, метилаль, ДЭДЭГ, гексаметилтриамид фосфорной кислоты (ГМТАФ).

Должен существовать целый ряд растворителей промежуточного характера, примеры которых, однако, пока отсутствуют.

В настоящее время еще трудно окончательно определить, как зависит соотношение выходов продуктов реакций присоединения, восстановления и енолизации от типа растворителя. Кажется, что полярность среды в сильной степени влияет на это соотношение⁹, а в малополярных растворителях выход енолизации повышается. В случае же реакции в ГМТАФ также преобладает процесс енолизации¹⁴. Возможно, что в ГМТАФ, как силь-

но ионизирующем растворителе, реализуется механизм енолизации^{I5} без предварительной координации реагентов.

Л и т е р а т у р а

- I. Д.Коппель, Л.Маргна, А.Туулметс, этот сборник, 5, I04I (1968).
2. Д.Коппель, М.Луук, А.Туулметс, *ibid*, 6, 246 (1969).
3. А.Туулметс, *ibid*, 6, 854 (1969).
4. E.C.Ashby, R.Duke, H.M.Neumann, J. Am. Chem. Soc., 89, 1964 (1967).
5. О.О.Охлобыстин, Усп. химии, 36, 34 (1967).
6. Е.П.Скоробогатко, Е.Я.Горенбейн, ЖОХ, 39, 2383 (1969).
7. Д.Коппель, С.Вайга, А.Туулметс, этот сборник, 7, 898 (1970).
8. Д.Коппель, А.Туулметс, *ibid*, 7, 9II (1970).
9. Д.Коппель, А.Туулметс, этот выпуск, стр. II76. (1970).
- IO. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций Химия. Л. 1967.
- II. M.B.Smith, W.E.Becker, Tetrahedron, 23, 4215 (1967).
12. D.F.Evans, V.Fazakerley, Chem. Commun., 1968, 974.
13. R.E.Dessy, R.M.Jones, J.Org. Chem., 24, 1685 (1959).
14. J.Fauvarque, J.F.Fauvarque, C.r. 263C, 488 (1966).
15. J.Rabesiaka, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 2493.

Effect of Solvents on Grignard Reaction.
VIII Methylal and Diethyl Ether of Di-
ethyleneglycole

J.Koppel, A.Tuulmets

Chemistry Department, Tartu State Univer-
sity, Tartu, Estonian S.S.R.

Received October 15, 1970

S u m m a r y

The kinetics of the reaction of n-propylmagnesium bromide of an excess with pinacolone in title solvents have been investigated. The experimental data are presented in Table 1 (see the Russian text). The mode of dependence of the pseudo first-order rate constant on the Grignard reagent concentration (i.e., according to Eq.(2)) is very similar to that in the case of THF¹. The values of the parameters K and k (in Eq.(2), cf. Scheme 1) for the reactions in title and some other solvents are presented in Table 2. The logarithms of the coordination equilibrium parameters K correlate with the steric constants of solvents estimated according to the principle of isostericity^{10,7}. The rate parameter k decreases with increasing solvent polarity. In order to generalize available data and regarding the effects of solvent on the positions of association and Schlenck equilibria and the forms of the plots of the pseudo first-order rate constants vs. Grignard concentration the electron-donating solvents have been divided into two groups (i.e., a) the type of ethyl ether and b) that of THF).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИОНИЗАЦИИ НИТРОАЛКАНОВ
В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ. I. ЗАВИСИМОСТЬ
СКОРОСТИ ОТ СОСТАВА СМЕСИ

Т.А.Тенно, А.И.Тальвик

Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 15 октября 1970 г.

Спектрофотометрически измерены константы скорости ионизации нитроэтана и I-нитро-2-хлорэтана под действием аниона хлоруксусной кислоты в бинарных системах вода-диметилформамид, вода-ацетонитрил, вода-хлоруксусная кислота. На основе качественного анализа эффектов специфической сольватации исходного и переходного состояний показано, что характер зависимостей $\lg k$ от молярной доли неводного компонента определяется, в первом приближении, сольватацией аниона карбоновой кислоты кислотными компонентами растворителя и сольватацией переходного состояния основными компонентами растворителя.

В предыдущей работе^I было показано, что специфическая сольватация вносит существенный вклад в суммарное влияние растворителя на скорости иодирования нитрометана, нитроэтана и 2-нитропропана под действием аниона хлоруксусной кислоты в бинарных системах вода-метанол и вода-трет.-бутиловый спирт.

Целью настоящей работы было получение дополнительных данных о влиянии растворителя на скорость ионизации нитроалкана в неводных средах и выяснение химической природы специфического влияния растворителей. При этом мы исходили из того, что более подробную информацию о характере влияния растворителя может дать изучение растворителей, которые по своим

кислотно-основным свойствам отличаются от воды больше, чем спирты.

Экспериментальная часть

Использовались следующие реактивы:

CH_3CN марки "чда" сушился многократно над P_2O_5 и фракционировался; т. кип. $(81,2 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ при 758 мм рт.ст.; $d_4^{25} = 0,7768$; $n_D^{20} = 1,3447$.

$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ марки "ч" сушился над молекулярными ситами 4А и фракционировался в вакууме; т.кип. $(57,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ при 28 мм рт. ст.; $d_4^{25} = 0,9453$; $n_D^{20} = 1,4302$.

Характеристики других использованных реактивов опубликованы ранее^{1,2}.

Таблица I

Значения бимолекулярных констант скорости ионизации нитроэтана и I-нитро-2-хлорэтана под действием аниона хлоруксусной кислоты в системе вода-ацетонитрил (размерность констант л. моль⁻¹.сек⁻¹). Указаны среднеквадратические ошибки и число статистических степеней свободы (к).

Молярная доля CH_3CN	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$			$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$		
	\bar{k}_{II} (25°)	$-\lg \bar{k}_{II}$	к	\bar{k}_{II} (25°)	$-\lg \bar{k}_{II}$	к
0,000	$(2,18 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	5,66	5	$(9,29 \pm 0,53) \cdot 10^{-5}$	4,03	6
0,037	$(3,27 \pm 0,14) \cdot 10^{-6}$	5,49	5	$(9,85 \pm 0,26) \cdot 10^{-5}$	4,01	5
0,128	$(4,41 \pm 0,17) \cdot 10^{-6}$	5,36	5	$(1,34 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	3,87	6
0,199	$(4,47 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$	5,35	4			
0,255	$(2,74 \pm 0,13) \cdot 10^{-6}$	5,56	5	$(1,34 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	3,87	5
0,335	$(4,80 \pm 0,17) \cdot 10^{-6}$	5,32	5			
0,444	$(5,24 \pm 0,22) \cdot 10^{-6}$	5,28	5	$(1,89 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	3,72	6
0,578	$(6,91 \pm 0,40) \cdot 10^{-6}$	5,16	4	$(3,63 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$	3,44	6
0,755	$(1,33 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}$	4,88	5			

Таблица 2

Значения бимолекулярных констант скорости ионизации нитроэтана под действием аниона хлоруксусной кислоты в системе вода-диметилформамид (размерность констант л.моль⁻¹.сек⁻¹). Указаны среднеквадратические ошибки и число статистических степеней свободы (k).

Молярная доля DMFA	\bar{k}_H (25°C)	$-\lg \bar{k}_H$	k
0,000	$(2,18 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	5,66	5
0,025	$(7,22 \pm 0,46) \cdot 10^{-6}$	5,14	6
0,091	$(1,51 \pm 0,12) \cdot 10^{-5}$	4,82	6
0,189	$(2,61 \pm 0,08) \cdot 10^{-5}$	4,58	8
0,353	$(9,22 \pm 0,77) \cdot 10^{-5}$	4,04	8
0,678	$(6,47 \pm 0,24) \cdot 10^{-4}$	3,19	5

Таблица 3

Значения бимолекулярных констант скорости ионизации нитроэтана под действием аниона хлоруксусной кислоты в системе вода-хлоруксусная кислота (размерность констант л.моль⁻¹.сек⁻¹). Указаны среднеквадратические ошибки и число статистических степеней свободы (k).

Молярная доля кислоты	\bar{k}_H (25°C)	$-\lg \bar{k}_H$	k
0,000	$(2,18 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	5,66	5
0,042	$(1,43 \pm 0,14) \cdot 10^{-6}$	5,85	6
0,099	$(1,25 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	5,90	5
0,243	$(5,59 \pm 0,54) \cdot 10^{-7}$	6,25	5
0,363	$(1,18 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$	6,93	4

Скорости иодирования нитроалканов измерялись спектрофотометрически² при температуре $(25,0 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$. Учитывая комплексообразование между иодом и иодид-ионом, возникающим при иодировании нитроалкана, за кинетикой следили с использованием длины волны изобестической точки, при которой коэффициент молярного погашения раствора иода в присутствии иодида не зависит от степени указанного комплексообразования (в системе вода-хлоруксусная кислота $-\lambda = 475 \text{ нм}$, вода-ацетонитрил $-\lambda = 470 \text{ нм}$ и вода-диметилформамид $-\lambda = 430 \text{ нм}$). Бимолекулярные константы скорости $k_{\text{г}}$ рассчитывались по уравнению $k_{\text{г}} = k_{\text{д}}[\text{A}^{-}] + k_0$ (для 1-нитро-2-хлорэтана $k_0 = 0$) и приведены в таблицах I-3.

Обсуждение результатов

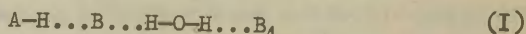
Исходя из имеющихся, хотя и немногочисленных данных^{I,3,4} следует признать, что влияние неспецифической сольватации на скорость ионизации нитроалканов чрезвычайно мало. Наиболее ярко такое положение иллюстрируется результатами для системы вода-диоксан³, где скорость ионизации нитроалкана остается практически постоянной при изменении диэлектрической проницаемости среды от 80,4 до 11. В случае же систем, примененных в настоящей работе, диэлектрическая проницаемость меняется значительно меньше. Поэтому можно ожидать, что неспецифическая сольватация не должна заметно влиять на характер зависимостей $\lg k$ от молярной доли одного компонента бинарной системы и они являются практически чистыми функциями эффектов специфической сольватации.

Обычно считают, что сами нитроалканы слабо сольватированы. Однако, если такой вывод подкреплен достаточными экспериментальными данными в случае электрофильной сольватации⁵⁻⁷, для нуклеофильной сольватации прямые данные практически отсутствуют. О зависимости частоты погашения C-H связи нитроалканов от природы растворителя данные вообще отсутствуют. В электронных же спектрах нитроалканов положение максимума погашения очень мало зависит от природы растворителя⁸. Хотя молярный коэффициент погашения более чувствителен к влиянию среды,

величина эго находится в грубой корреляционной зависимости от поляризуемости растворителя. Существенные отклонения наблюдаются только для наиболее сильных оснований - аминов⁹. Поэтому предположение, что нуклеофильная сольватация нитроалканов также слаба, все-же представляется обоснованным применительно к обычным растворителям.

Исходя из вышесказанного, можно допустить, что характер зависимостей в координатах $\lg k$ и N (N -молярная доля для одного компонента бинарного растворителя) определяется в первом приближении специфической сольватацией как акцептора протона (аниона карбоновой кислоты) так и переходного состояния.

Реакционная способность аниона зависит от кислотности растворителя - чем меньше кислотность, тем больше реакционная способность аниона в соответствующем чистом растворителе. Для переходного состояния, однако, вопрос значительно сложнее, так как оно может, в принципе, взаимодействовать как с кислотными, так и с основными растворителями. Соответствующая модель переходного состояния можно представить например следующим образом:



(AH - карбокислота, B - акцептор протона, B_1 -основной растворитель). Нам кажется, что различия скоростей реакции в системах вода-ацетонитрил и вода-диметилформамид (см. рис. I) можно понять только при допущении нуклеофильной сольватации переходного состояния. Обе системы имеют сходную зависимость физических свойств от молярной доли органического растворителя¹⁰ и высокую диэлектрическую проницаемость. По сравнению с водой как ацетонитрил, так и диметилформамид практически лишены кислотных свойств. Однако при равных значениях молярной доли неводного компонента, скорость всегда выше в системе вода-диметилформамид, то есть в смесях воды с более сильным основанием. Тем не менее, вопрос о том, соответствуют ли истинное строение переходного состояния модели (I) или нет, на основе только имевшихся кинетических данных решить невозможно.

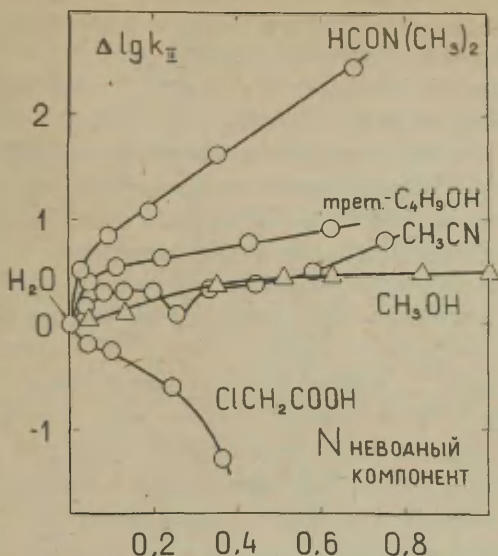
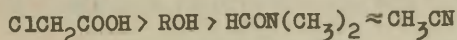


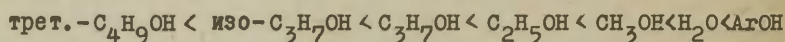
Рис. I. Зависимость $\Delta \lg k_{II}$ ионизации нитрометана (Δ) и нитроэтана (O), катализируемой анионом хлоруксусной кислоты, в бинарных системах $H_2O-HCON(CH_3)_2$, H_2O -трет. C_4H_9OH , H_2O-CH_3OH (данные взяты из работы I), H_2O-CH_3CN , $H_2O-ClCH_2COOH$ от молярной доли неводного компонента. [$\Delta \lg k_{II} = \lg k_{II}$ (бинарный растворитель) - $\lg k_{II}$ (вода)].

На основе вышесказанного мы считаем обоснованным проведение конкретного анализа уже исходя из предположения, что характер зависимостей в координатах $\lg k-N$ определяется специфической сольватацией аниона карбоновой кислоты кислотными компонентами растворителя и специфической сольватацией переходного состояния основными компонентами растворителя.

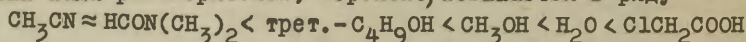
Порядок возрастания сольватирующей способности растворителей по отношению к аниону карбоновой кислоты можно оценить на основе кислотностей использованных растворителей



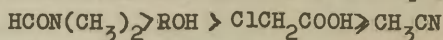
Однако, порядок электрофильности спиртов и воды требует более детального анализа. Судя по значениям pK_a метанола и воды, кажется правдоподобным, что метанол немного более сильная кислота, чем вода^{II} (при этом, однако, еще никем не проанализирован вопрос о правомочности формального учета молярной концентрации чистой воды). Данные же по интегральной интенсивности полосы погашения частоты валентных колебаний O-H спиртов и воды^{12,13} электрофильному катализу ионизации алкилгалогенидов^{14,15} (в том числе и данные по энергетическим характеристикам влияния спирта на интенсивность водородных связей в сольватационных комплексах типа трет.- $C_4H_9Cl \dots HOH$ ¹⁶), сольволизу бензилгалогенидов¹⁷ показывают, что кислотность гидроксильных растворителей, в смысле их способности к образованию водородной связи с электронодонорными группами, возрастет параллельно с повышением эффективной электроотрицательности алкила (арила) в молекуле растворителя:



Исходя из вышесказанного, электрофильность использованных нами растворителей, вероятно, повышается в ряду

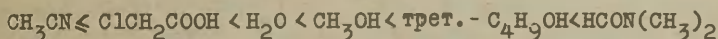


Порядок возрастания сольватирующей способности растворителя по отношению к активированному состоянию должен соответствовать основностям использованных растворителей^{II}



Трудности возникают, опять-таки, в случае гидроксилсодержащих растворителей. Судя по значениям pK_a соответствующих сопряженных кислот, можно считать, что вода несколько более сильное основание, чем спирты^{II}. Так Кольтгоф и Бруккенштейн¹⁸, по данным индикаторного титрования хлорной кислоты спиртов и воды в безводной уксусной кислоте, считают, что основность уменьшается в ряду вода > I-метилэтанол > этанол > метанол. Но ввиду серьезных теоретических трудностей при установлении основности растворителей, обладающих чрезвычайно большой сольватирующей способностью^{II,19,20},

необходимо признать, что установить какую-либо определенную последовательность основностей по данным pK_a очень трудно. В то же время масс-спектрометрические измерения²¹, косвенные данные о сродстве к протону^{22*} и растворимость хлористого водорода в спиртах²⁴ показывают, что электронная плотность на кислороде изменяется параллельно с уменьшением эффективной электроотрицательности алкила в молекуле спирта. Такую-же последовательность диктует принятая выше последовательность кислотности гидроксильных соединений RON . Поэтому, в ряду использованных нами растворителей, наиболее обоснованной представляется следующая последовательность основностей использованных растворителей



В бинарной смеси специфическая сольватация избирательна²⁵⁻²⁷. В данном случае исходное состояние должно сольватироваться преимущественно более кислотным компонентом растворителя и переходное состояние — более основным компонентом растворителя. Из такого характера сольватации следует:

1. При прибавлении к воде более сильного основания и более слабой кислоты S уже небольшие добавки вызывают увеличение скорости из-за повышения стабильности переходного состояния. Дальнейшее прибавление S оказывает меньший эффект и нового более резкого увеличения скорости реакции можно ожидать только в области пересольватации исходного состояния. Такой характер должна иметь зависимость $\lg(k/k_0)$ от N_s в случае спиртов и диметилформамида, причем наиболее характерен случай диметилформамида.

2. При прибавлении к воде более слабого основания и более сильной кислоты S уже небольшие добавки вызывают уменьшение скорости из-за пересольватации начального состояния.

*Хотя установить какую-нибудь последовательность основностей по данным Н.А. Измайлова²³ очень трудно из-за очень малых разностей сродства к протону воды и спиртов.

Дальнейшее прибавление S оказывает меньший эффект и нового резкого уменьшения скорости реакции можно ожидать в области низких концентрациях воды, в связи с переходом к сольватированному более сильной кислотой активированному состоянию. Такой характер должна иметь зависимость $\lg(k/k_0)$ от N_S в случае хлоруксусной кислоты.

3. При прибавлении к воде более слабого основания и более слабой кислоты S небольшие добавки не должны оказывать существенного влияния на скорость реакции, так как области пересольватации как начального, так и переходного состояния должны находиться при $N_S > N_{H_2O}$. Однако, из-за различного направления эффектов пересольватации, общий характер зависимости $\lg(k/k_0)$ от N_S определяется абсолютными значениями разностей свободных энергий сольватированных состояний и предсказать это в случае, например, ацетонитрила невозможно.

Описанный характер зависимости $\lg(k/k_0)$ от N_S согласуется с экспериментальными данными (см. рис.1) в случае спиртов, диметилформамида и хлоруксусной кислоты. Для ацетонитрила при низких N_S наблюдается немонотонность зависимости $\lg(k/k_0)$ от N_S . Если она для реакции I-нитро-2-хлорэтана весьма незначительна, то для реакции нитроэтана вполне заметна (см. рис.2).

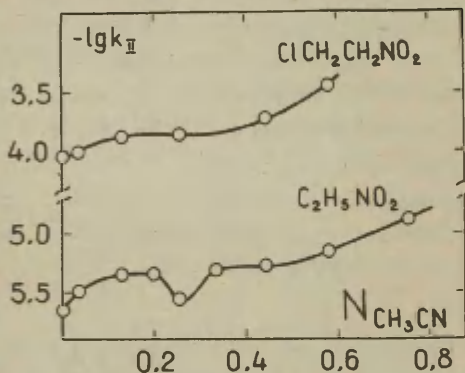


Рис.2.

Рис. 2.

Зависимость $\lg k_{II}$ ионизации нитроэтана и I-нитро-2-хлорэтана в бинарной системе H_2O-CH_3CN от N_{CH_3CN} (основание анион хлоруксусной кислоты).

В свете данных, полученных в системе вода-диоксан ³, кажется вероятным, что мы имеем здесь дело с эффектами изменения структуры водной среды (физические свойства ^{II} и физическая структура ²⁸ водной бинарной системы больше всего изменяются именно в области малых добавок неводного компонента). Поскольку сам эффект невелик, то неудивительно, что он наблюдается только при отсутствии более существенных эффектов специфической сольватации.

Таким образом, исходное допущение о том, что характер зависимостей в координатах $\lg K$ и N определяется, в первом приближении, специфической сольватацией акцептора протона кислотными и переходного состояния основными компонентами бинарного растворителя, не противоречит экспериментальным данным. Вопрос о том, каково соотношение этих факторов, трудно решить на основе полученных данных, поскольку это должно зависеть от свойств конкретной системы. Так, кажется вероятным, что для данной кислотно-основной пары в системе вода-хлоруксусная кислота, решающим может оказаться пересольватация переходного состояния, а в системе вода-ацетонитрил - исходного состояния.

Авторы благодарны В.А. Пальму за участие в обсуждении основных выводов настоящей работы.

Л и т е р а т у р а

1. Т.А.Тенно, А.И.Тальвик, этот сборник, 6, № 3(21), 882 (1969).
2. Т.А.Тенно, А.И.Тальвик, этот сборник, 6, № 3(21), 743 (1969).
3. А.Э.Пихл, А.И.Тальвик, И.Рохтла, Р.А.Сонн, будет опубликован в этом сборнике 8, № 1 (1971).
4. А.Э.Саргла, А.Э.Пихл, А.И.Тальвик, этот сборник, 3, № 2(8), 179 (1966).
5. L.J.Bellamy, H.E.Hallam, R.L.Williams, Trans. Faraday Soc., 54, 112 (1955).

6. T.Urbanski, Tetrahedron, 6, 1 (1959).
7. W.F.Baitinger, P. von R.Scheyer, T.S.S.R. Murty, L.Robinson, Tetrahedron, 20, (7), 1635 (1964).
8. N.S.Bayliss, E.G. Mc Rae, J. Phys. Chem., 58, 1002, 1006, (1954).
9. H.E. Ungnade, E.D.Loughran, L.W.Kissinger, J. Phys. Chem., 64, 1410 (1960).
- IO. J.Timmermans, "The Physiko-Chemical Constants Binary Systems in Concentrated Solutions", Vol. 4 (1960).
- II. Э.М.Арнетт, Современные проблемы физической органической химии. Изд. Мир, Москва, 1967, стр. 195.
- I2. T.L.Brown, M.T.Rogers, J. Am.Chem.Soc., 79, 577 (1957).
- I3. T.L.Brown, J. Am. Chem. Soc., 80, 6489 (1958).
- I4. E.Gelles, E.D.Hughes, C.K.Ingold, J.Chem.Soc., 1954, 2918.
- I5. Y.Pocker, J. Chem. Soc., 1959, 1179.
- I6. И.А.Коппель, В.А.Пальм, этот сборник, 6, № 2(20), 504 (1969).
- I7. N.T.Farinacci, L.P.Hammett, J. Am. Chem. Soc., 59, 2542 (1937).
- I8. I.M.Kolthoff, S.Bruckenstein, J. Am.Chem.Soc., 78, 1(1956).
- I9. Д.Л.Халдна, Х.И.Куура, этот сборник, 3, № I(7), 199 (1966).
20. Д.Л.Хаддна, этот сборник, 5, № 2(I6), 489 (1968).
- 2I. Е.Л.Франкевич, В.Л.Тальрозе, И. физ. химии, 33, 1093 (1959).
22. В.Н.Кондратьев, Н.Д.Соколов, И. физ. хим., 29, 1265, (1955).
23. Н.А.Измайлов, ДА СССР, I50, (I), 120 (1963).
24. J.Janz, S.S.Danyluk, Chem. Rev., 60, 209 (1960).
25. А. Дж. Паркер, Усп. хим., 32, 1270 (1963).
26. H.Schneider, H.Stehlow, Ber. Bunsenges., 69, 674 (1965).
27. D.J.Cram, B.Rickborn, G.R.Knox, J.Am.Chem.Soc., 82, 6412, (1960).
28. G.Kortüm, K.W.Koch; Ber. Bunsenges., 69, 677 (1965).

The Investigation of the Kinetics of the
Ionization of Nitroalkanes in Binary Sol-
vent Mixtures. I. The Dependence of the
Rate on the Composition of the Solvent

T.Tenno, A.Talvik

Chemistry Department, Tartu State Univer-
sity, Tartu, Estonian S.S.R.

Received October 15, 1970

S u m m a r y

The kinetics of the chloroacetate-catalyzed iodina-
tion of nitroethane and 1-nitro-2-chloroethane in water -
- dimethylformamide, water - acetonitrile, and water -
- chloroacetic acid mixtures have been studied. The values
of the second-order rate constants are presented in Tables
1, 2, and 3 (see the Russian text). The dependence of the
 $\log(k/k_0)$ values on the N_s values (mole fraction of the
non-aqueous solvent in the binary mixture) is illustrated
by Fig. 1.

On the basis of the qualitative analysis of the solvent-
-reagent interaction a conclusion on the specific influence
of the solvent upon both the transition state and the car-
boxylic acid anion has been drawn.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИОНИЗАЦИИ НИТРОАЛКАНОВ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ. II. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ НИТРОАЛКАНА И АКЦЕПТОРА ПРОТОНА.

А.И.Тальвик, Т.А.Тенно,

Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 15 октября 1970 г.

Спектрофотометрически измерены константы скорости галогенирования нитроалканов $R_1CH_2NO_2$ ($R_1 = (CH_3)_2CH-$; $(CH_3)_2CHCH_2-$; C_3H_7- ; C_4H_9- ; CH_3- ; $C_4H_9CH_2-$; $ClCH_2-$) под действием аниона карбоновой кислоты R_jCOO^- ($R_j = C_6H_5C_2H_4-$; $HOCH_2-$; $ClCH_2-$; CH_3- ; $ClCH_2ClCH_2-$; Cl_2CH-) в метаноле, в системе вода-трет.-бутиловый спирт при молярной доли спирта 0,426, в системе вода-ацетонитрил при молярной доли неводного компонента 0,578 и в системе вода-уксусная кислота при молярной доли кислоты 0,5.

Приведены корреляционные уравнения, описывающие влияние структуры на константы скорости реакций между анионами карбоновой кислоты и нитроалканами в метаноле и в системе вода-трет.-бутиловый спирт. Обсуждено влияние сольватации аниона карбоновой кислоты и активированного состояния на значения регрессионных коэффициентов корреляционных уравнений.

В работе^I изучалось влияние структуры нитроалканов на их кинетическую кислотность в метаноле. В настоящей работе получены данные о влиянии структуры как нитроалканов, так и анионов карбоновых кислот. На основе представлений о влиянии сольватации на диссоциацию нитроалканов, рассматривается возможность использования корреляционных уравнений для характеристики их

реакционной способности в неводных средах и в бинарных системах вода-неводный компонент.

Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реактивы:

$C_6H_5C_2H_4NO_2$ - синтезирован из иодистого алкила и $AgNO_2$ в абсолютном эфире², т. кип. $(105,0 \pm 1,0)^\circ C$ при 2 мм рт.ст.; $d_4^{20} = 1,1333$; $n_D^{20} = 1,5279$.

$C_6H_5C_2H_4COOH$ - синтезирована из коричной кислоты путем электрохимического восстановления³; дважды перекристаллизована из воды; т. пл. $(47,7-48,3)^\circ C$.

$HOCH_2COOH$ - "ч", дважды перекристаллизована из воды, т.пл. $74-76^\circ C$.

$ClCH_2ClCH_2COOH$ - синтезирована путем присоединения хлора к акриловой кислоте⁴; дважды перекристаллизована из воды; т. пл. $49,5^\circ C$.

$Cl_2CHCOOH$ - "ч", ректифицирована в вакууме и многократно выморожена; $d_4^{20} = 1,5668$; $n_D^{20} = 1,4704$.

CH_3COOH - "х.ч.", 98-100%.

Характеристика других использованных реактивов опубликована ранее^{1,5,6}.

Скорости галогенирования нитроалканов измерялись спектрофотометрически^{1,5} при температуре $(25,0 \pm 0,1)^\circ C$. За кинетикой иодирования следили при длине волны изобестической точки, где коэффициент молярного погашения раствора иода в присутствии иодида не зависит от степени комплексообразования между иодом и иодид-ионом (в зависимости от среды при 470-480 мμ). За кинетикой бромирования следили при 392 мμ*.

Значения мономолекулярных констант скорости иодирования нитроалканов (кроме I-нитро-2-хлорэтана) рассчитывались по уравнению

$$K_I = \frac{\Delta D}{\epsilon \cdot \Delta t \cdot C} \quad (1)$$

*Экспериментально установили, что присутствие бромид-иона в воде и в системе вода-уксусная кислоты не влияет на значение коэффициента молярного погашения брома.

Поскольку при бромировании нитроалканов (как и при иодировании I-нитро-2-хлорэтана^I) требуются две молекулы брома на одну молекулу нитроалкана, то значения мономолекулярных констант скорости бромирования (как и иодирования I-нитро-2-хлорэтана) рассчитывались из линейных участков кинетических кривых по уравнению

$$K_1 = \frac{\Delta D}{2 \cdot \varepsilon \cdot \Delta t \cdot C}, \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) ε — коэффициент молярного поглощения галогена, ΔD — изменение оптической плотности раствора в течение промежутка времени Δt , C — начальная концентрация нитроалкана.

Таблица I

Значения бимолекулярных констант скоростей реакций иодирования нитроалканов $R_1CH_2NO_2$ под действием анионов карбоновых кислот R_2COO^- в метаноле при температуре 25°C*. Указаны среднеквадратические ошибки (k — число статистических степеней свободы; размерность констант л.моль⁻¹сек⁻¹).

R_1	R_2	k_{II} , 25°C	$-\lg \bar{k}_{II}$	k
$(CH_3)_2CH$	$C_6H_5C_2H_4$	$(3,01 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$	4,52	4
	$ClCH_2$	$(2,76 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$	5,56	4
$(CH_3)_2CHCH_2$	$ClCH_2$	$(5,56 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	5,26	3
	$ClCH_2$	$(4,86 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	5,31	4
C_3H_7	$ClCH_2$	$(3,31 \pm 0,14) \cdot 10^{-6}$	5,48	4
C_2H_5	$ClCH_2$	$(5,87 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	5,23	4
CH_3	$ClCH_2$	$(1,28 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	2,89	4
$ClCH_2$	$C_6H_5C_2H_4$	$(1,02 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	3,99	7
	Cl_2CH	$(1,19 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$	4,92	7

Данные для иодирования нитроалканов под действием аниона хлоруксусной кислоты взяты из работы^I.

Значения бимолекулярных констант скоростей k_{II} рассчитывались по уравнению

$$k_I = k_0 + k_{II} [A^-], \quad (3)$$

где $[A^-]$ — начальная концентрация аниона карбоновой кислоты и k_0 — константа скорости диссоциации нитроалканов под действием среды, значение которой несущественно в метаноле для анионов гидрокоричной и хлоруксусной кислоты и в системе вода-уксусная кислота для аниона уксусной кислоты.

Значения бимолекулярных констант скорости диссоциации нитроалканов приведены в таблицах I-4. При этом значения констант скоростей ионизации под действием аниона хлоруксусной кислоты в системе вода-уксусная кислота следует считать только ориентировочными, так как концентрация аниона уксусной кислоты, несмотря на присутствие хлоруксусной кислоты, может оказаться ощутимой.

Таблица 2.

Значения бимолекулярных констант скоростей реакций иодирования нитроалканов $R_1CH_2NO_2$ под действием анионов карбоновых кислот R_jCOO^- в системе вода-трет.-бутиловый спирт ($N_{\text{трет. } C_4H_9OH} = 0,426$) при температуре $25^\circ C$. Указаны среднеквадратические ошибки (k — число статистических степеней свободы; размерность констант л. моль $^{-1}$. сек $^{-1}$).

R_1	R_j	k_{II} , $25^\circ C$	$-\lg k_{II}$	k
$(CH_3)_2CH$	$C_6H_5C_2H_4$	$(6,75 \pm 0,27) \cdot 10^{-5}$	4,17	6
	$ClCH_2$	$(4,34 \pm 0,33) \cdot 10^{-6}$	5,36	7
$(CH_3)_2CHCH_2$	$ClCH_2$	$(9,99 \pm 0,27) \cdot 10^{-6}$	5,00	7
C_3H_7	$ClCH_2$	$(7,27 \pm 0,26) \cdot 10^{-6}$	5,14	8
	$ClCH_2$	$(6,28 \pm 0,34) \cdot 10^{-6}$	5,20	6
C_2H_5	$ClCH_2$	$(9,91 \pm 0,38) \cdot 10^{-6}$	5,00	6
CH_3 $ClCH_2$	$ClCH_2$	$(7,55 \pm 0,33) \cdot 10^{-3}$	2,12	8
	$C_6H_5C_2H_4$	$(3,88 \pm 0,13) \cdot 10^{-4}$	3,41	6
	Cl_2CH	$(4,79 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$	4,32	6

Таблица 3.

Значения бимолекулярных констант скоростей реакций иодирования нитроалканов $R_1CH_2NO_2$ под действием анионов карбоновых кислот R_jCOO^- в системе вода-ацетонитрил ($N_{CH_3CN}=0,578$) при температуре 25°C. Указаны среднеквадратические ошибки (k — число статистических степеней свободы; размерность констант л.моль $^{-1}$.сек $^{-1}$).

R_1	R_j	k_{II} , 25°C	$-\lg \bar{k}_{II}$	k
$(CH_3)_2CH$	$C_6H_5C_2H_4$	$(3,12 \pm 0,56) \cdot 10^{-5}$	4,51	5
	$HOCH_2$	$(1,30 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$	4,89	4
	$ClCH_2$	$(2,32 \pm 0,13) \cdot 10^{-6}$	5,64	5
$(CH_3)_2CHCH_2$	$ClCH_2$	$(4,91 \pm 0,24) \cdot 10^{-6}$	5,31	5
	$ClCH_2$	$(4,41 \pm 0,14) \cdot 10^{-6}$	5,36	5
	$ClCH_2$	$(4,38 \pm 0,30) \cdot 10^{-6}$	5,36	5
	$ClCH_2$	$(6,91 \pm 0,40) \cdot 10^{-6}$	5,16	5
	$C_6H_5CH_2$	$(2,43 \pm 0,60) \cdot 10^{-4}$	3,62	5
$ClCH_2$	$C_6H_5C_2H_4$	$(1,47 \pm 0,12) \cdot 10^{-5}$	4,82	5
	$ClCH_2$	$(3,63 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$	3,44	5
	$ClCH_2ClCH$	$(6,91 \pm 0,13) \cdot 10^{-5}$	4,16	5
	Cl_2CH	$(9,20 \pm 3,47) \cdot 10^{-6}$	5,04	5

Таблица 4.

Значения бимолекулярных констант скоростей реакций бромирования нитроалканов $R_1CH_2NO_2$ под действием анионов карбоновых кислот R_jCOO^- в системе вода-уксусная кислота ($N_{CH_3COOH}=0,5$) при температуре 25°C. Указаны среднеквадратические ошибки (k — число статистических степеней свободы; размерность констант л.моль $^{-1}$.сек $^{-1}$).

R_1	R_j	k_{II} (25°C)	$-\lg \bar{k}_{II}$	k
CH_3	CH_3	$(4,08 \pm 0,60) \cdot 10^{-6}$	5,39	2
	$ClCH_2$	$(5,91 \pm 1,38) \cdot 10^{-7}$	6,23	2
$ClCH_2$	CH_3	$(1,08 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$	3,97	3
	$ClCH_2$	$(7,18 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$	4,14	2

Таблица 5.

Значения констант заместителей R_1 и R_j в $R_1CH_2NO_2$ и R_jCOO^- соответственно

R_1	R_j	σ_1^*	E_s°	$\Delta n_{C-H} + 0,4\Delta n_{C-C}$	σ_j^*
$(CH_3)_2CH$	$C_6H_5C_2H_4$	-0,190	-0,85	-1,2	0,08
	$HOCH_2$				0,555
	$ClCH_2$				1,05
$(CH_3)_2CHCH_2$	$ClCH_2$	-0,139	-1,13	-0,6	1,05
C_3H_7	$ClCH_2$	-0,115	-0,56	-0,6	1,05
C_2H_5	$ClCH_2$	-0,100	-0,27	-0,6 /	1,05
CH_3	$ClCH_2$	0,0	0,0	-0,6	1,05
$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5C_2H_4$	0,215	-0,71	-0,6	0,08
	$ClCH_2$				1,05
$ClCH_2$	$C_6H_5C_2H_4$	1,05	-0,57	-1,0	0,08
	$ClCH_2$				1,05
	$ClCH_2ClCH$				1,29*
	Cl_2CH				1,94

Величина σ^ для $ClCH_2ClCH$ - рассчитывалась из $\lg k$ ионизации нитрометана под действием аниона 1,2-дихлорпропионовой кислоты по корреляционному уравнению $\sigma^* = - \frac{\lg k + 3,71}{1,41}$.

Обсуждение результатов

Как указано в предыдущем сообщении⁶, анализ зависимости констант скоростей диссоциации нитроалканов от состава смешанного растворителя привел нас к выводу, что активированное состояние этой реакции стабилизируется основными растворителями, а исходное состояние (анион карбоновой кислоты) - кислотными растворителями. Такое влияние среды должно отражаться также на зависимости эффектов заместителей от свойств смешанного растворителя.

К сожалению, априорно обоснованное сравнение регрессионных коэффициентов уравнений, характеризующих кинетическую кислот-

ность нитроалканов, в зависимости от эффектов заместителей, возможно только в случае однотипных растворителей, например воды и метанола, которые слишком близки по своей сольватирующей способности. В случае же смешанных растворителей приходится учитывать возможность несоблюдения одного из наиболее существенных предпосылок корреляционного анализа - квазиэлементарности брутто-процесса⁸.

Считая, что, в качественном аспекте, влияние структурных факторов нитроалкана на его кинетическую кислотность, в неводном растворителе то же, что и в воде¹, бимолекулярные константы скоростей ионизации нитроалканов в метаноле, в смесях вода-трет-бутиловый спирт и вода-ацетонитрил обрабатывались согласно уравнению (см. работу⁹)

$$\lg k_{ij} = \lg k_{00} + \rho^*_{(-\rho)} \sigma^*_i + \rho^*_{(0,-)} \sigma^*_j + \rho \sigma^*_i \sigma^*_j + \sigma^*_E + h (\Delta n_{E-H} + 0,4 \Delta n_{E-C}), \quad (4)$$

где индекс i относится к нитроалкану, индекс j к аниону карбоновой кислоты, σ и h чувствительности к стерическому и гиперконъюгационному влиянию заместителей нитроалкана соответственно. Полученные результаты приведены в таблице 6.

Можно предположить, что некоторую информацию о специфической сольватации активированного состояния дает чувствительность к стерическим константам заместителей в RCN_2NO_2 . В случае сольватации активированного состояния кислотными компонентами растворителя через кислородный атом нитрогруппы, глубина перераспределения отрицательного заряда, т.е. относительный вес структуры с углеродным атомом в состоянии sp^2 гибридизации, должна существенно зависеть от кислотности растворителя. В результате этого величина σ также должна зависеть от кислотности растворителя. Если же стабилизация активированного состояния осуществляется путем нуклеофильной сольватации, то глубина перераспределения отрицательного заряда и связанное с этим перемещение атомных ядер не находится в прямой связи с сольватацией. На справедливость такого вывода указывает также практическая независимость величины σ от силы акцептора протона в пределах замены аниона глутаровой кислоты анионом дихлоруксусной кислоты⁹.

Таблица 6.

Результаты обработки данных таблиц I, 2 и 3 по уравнению (4). R- коэффициент корреляции, σ - среднее отклонение, k- число статистических степеней свободы, указаны средние квадратические ошибки.

Среда	$\lg k_{00}$	$\xi^*(-,0)$	$\xi^*(0,-)$	q	σ	h	R	s	k
H ₂ O	- 4,22	1,31 \pm 0,08	-(1,18 \pm 0,03)	0,27 \pm 0,06	-(0,31 \pm 0,04)	0,26 \pm 0,05	0,999	0,03	10
CH ₃ OH	-(4,10 \pm 0,08)	1,33 \pm 0,06	-(1,07 \pm 0,06)	-(0,02 \pm 0,06)	-(0,30 \pm 0,08)	0,28 \pm 0,08	0,999	0,05	3
	-(4,08 \pm 0,05)	1,31 \pm 0,03	-(1,09 \pm 0,03)	-	-(0,30 \pm 0,06)	0,29 \pm 0,06	0,999	0,04	4
H ₂ O-три	-(3,72 \pm 0,15)	1,64 \pm 0,09	-(1,19 \pm 0,11)	0,003 \pm 0,112	-(0,33 \pm 0,10)	0,25 \pm 0,14	0,998	0,07	3
-C ₄ H ₉ OH	-(3,75 \pm 0,08)	1,65 \pm 0,05	-(1,19 \pm 0,05)	-	-(0,33 \pm 0,08)	0,25 \pm 0,09	0,998	0,06	4
H ₂ O-	-(3,74 \pm 0,16)	2,47 \pm 0,58	-(1,33 \pm 0,14)	-(0,71 \pm 0,55)	-(0,16 \pm 0,08)	0,22 \pm 0,09	1,004	0,27	6
-CH ₃ CN	-(3,73 \pm 0,16)	1,73 \pm 0,05	-(1,33 \pm 0,14)	-	-(0,18 \pm 0,09)	0,25 \pm 0,09	1,006	0,28	7

*Коэффициенты регрессии для воды при 35 $^{\circ}$ C взяты из работы ⁷, причем значения $\lg k_{00}$ для 25 $^{\circ}$ C рассчитано согласно уравнению $\lg k_{00} = \lg k(\text{CH}_3, 0) = 11,18 - \frac{4600}{298,2}$ (см. ¹⁰).

Характер полученных результатов не дает достаточных оснований для каких-либо определенных выводов относительно зависимости глубины перераспределения заряда в активированном состоянии от растворителя, хотя сам факт практического постоянства величины σ для воды, метанола и системы вода-трет.-бутиловый спирт говорит в пользу нуклеофильной сольватации активированного состояния.

Как видно из данных таблицы 6, метанол отличается от воды отсутствием перекрестного члена. Различия же в сольватации исходного состояния при переходе от воды к метанолу могут привести только к повышению общей реакционной способности системы из-за уменьшения кислотности среды и к росту чувствительности к индукционному эффекту заместителей в анионах карбоновых кислот $\rho^*(o, -)$ из-за уменьшения нивелирующего эффекта среды. Незначительное, по сравнению с водой, увеличение скорости диссоциации нитроалканов в метаноле (см. также работу⁶) заставляет предполагать существенную роль пересольватации исходного состояния. Выравнивание же чувствительностей к индукционному эффекту заместителей в анионах карбоновых кислот для различных нитроалканов (отсутствие перекрестного члена) можно объяснить только различием эффекта пересольватации активированного состояния конкретных реакций при замене воды метанолом.

Аналогичная, но значительно более отчетливая картина наблюдается при переходе от воды к трет.-бутиловому спирту. Хотя в данном случае не гарантировано соблюдение условия квазиэлементарности, удовлетворительная корреляция указывает косвенно на его соблюдение. Другими словами, степени пересольватации исходного и активированного состояний всех конкретных реакций не должны сильно различаться. По сравнению с водой, бросается в глаза отсутствие перекрестного члена и резкое увеличение чувствительности к индукционным эффектам заместителей в нитроалканах $\rho^*(-, o)$. И то, и другое может быть только результатом увеличения эффекта стабилизации активированного состояния при замене воды трет.-бутиловым спиртом в направлении увеличения реакционной способности кислотно-основной пары, участвующей в конкретной реак-

ции. Наглядно такое положение иллюстрирует рис. 1, на котором указаны линии регрессии для $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NO}_2$ и $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ по данным для водной среды и экспериментальные точки для системы вода-трет.-бутиловый спирт. Увеличение эффекта пересольватации в направлении повышения реакционной способности приводит к увеличению $\sigma_j^*(-, 0)$ и выравниванию значений $\sigma_j^*(\text{ClCH}_2, -)$ и $\sigma_j^*(\text{CH}_3)_2\text{CH, -)}$.

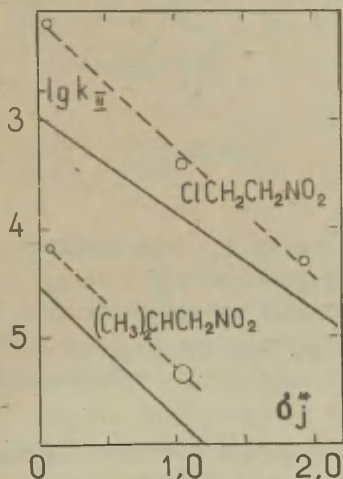


Рис. 1. Зависимость $\lg k_I$ диссоциации 1-нитро-2-хлорэтана и нитро-2-метилпропана от σ_j^* - постоянных аниона карбоновой кислоты в системе вода-трет.-бутиловый спирт при $N_{\text{ROH}} = 0,426$ (размеры точек соответствуют 95-процентной достоверности). Указаны линии регрессии в воде.

Для системы вода-ацетонитрил (данные в таблице 3) уравнение перекрестной корреляции (4) неприменимо (из таблицы 6 видно, что уравнение перекрестной корреляции не описывает экспериментальные данные в пределах точности эксперимента). В случае $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ зависимость $\lg k_I$ от σ_j^* может оказаться даже нелинейной (см. рис. 2).

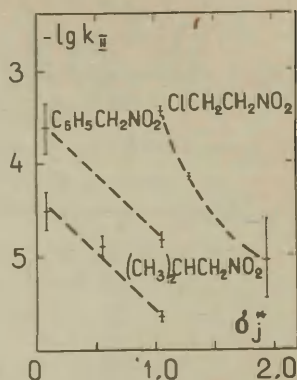


Рис. 2. Зависимость $\lg k_{II}$ диссоциации I-нитро-2-хлорэтана, I-нитро-2-фенилэтана и I-нитро-2-метилпропана от σ_j^+ -постоянных аниона карбоновой кислоты в системе вода-ацетонитрил при $n_{CH_3CN} = 0,578$. Указаны границы 95-процентной достоверности.

Такое положение должно соответствовать несоблюдению условий квазиэлементарности. Наблюдается отклонение в сторону большей скорости точки для наиболее реакционноспособной кислотно-основной пары (I-нитро-2-хлорэтан - анион хлоруксусной кислоты), которой характерен наибольший эффект сольватационной стабилизации активированного состояния. Поэтому можно предположить, что изменение сольватации этого активированного состояния, при переходе от воды к смеси, меньше, чем для остальных.

Условия квазиэлементарности должны лучше соблюдаться в системе вода-уксусная кислота. В этой системе пересольватация начального состояния происходит уже под влиянием небольшой добавки неводного компонента. Разность основностей компонентов меньше, степень изменения сольватации активированного состояния больше и менее чувствительна к конкрет-

ным свойствам реагирующей системы, чем для системы вода-ацетонитрил. Полученные экспериментальные данные (см. таблицу 4) представлены совместно с данными для воды на рис.3.

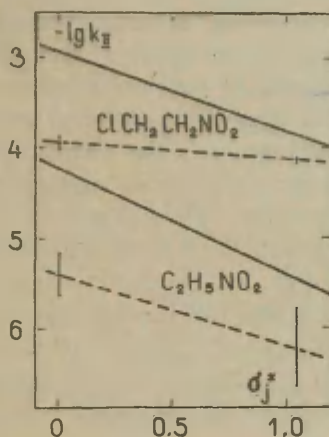


Рис. 3. Зависимость $\lg k_{II}$ диссоциации 1-нитро-2-хлорэтана и нитроэтана от σ_J^* - постоянных аниона карбоновой кислоты в системе вода-уксусная кислота при $\text{NC}_2\text{H}_3\text{COOH}=0,5$. Указаны границы 95-процентной достоверности и линии регрессии в воде.

На рисунке 3 видны общее замедление реакций и уменьшение чувствительности к индукционному эффекту в анионах карбоновых кислот в результате нивелирования протонно-акцепторных свойств анионов при пересольватации уксусной кислотой. Кроме того, создается впечатление относительно более резкого замедления реакции между 1-нитро-2-хлорэтаном и анионом уксусной кислоты, приводящего к увеличению (по сравнению с водой) перекрестного члена. Такой эффект соответствует ожидаемому для пересольватации активированного состояния более слабым основанием, если сольватационная стабилизация увеличивается в направлении повышения реакционной способности рассматриваемой кислотно-основной пары.

Таким образом, все экспериментальные данные можно объяснить исходя из допущения, что наблюдаемые чувствительности к индукционным эффектам заместителей в обоих реагентах определяются сольватацией исходного и активированного состояний. Пересольватация исходного состояния более сильной кислотой уменьшает чувствительность к индукционному эффекту заместителей в анионах карбоновых кислот уже при небольших добавках неводного компонента. Пересольватация более слабой кислотой приводит к обратному эффекту, который проявляется слабо. Сильного эффекта в таком направлении следует ожидать только в смесях с небольшим содержанием воды. Влияние пересольватации исходного состояния на наблюдаемую чувствительность к индукционному эффекту заместителей в нитроалканах относительно мало. Определяется она в основном пересольватацией активированного состояния. При этом пересольватация более сильным основанием приводит к повышению, пересольватация более слабым основанием — к уменьшению чувствительности к индукционному эффекту заместителей в нитроалканах.

Авторы выражают благодарность студентке В.Кэби за участие в экспериментальной части настоящей работы.

Л и т е р а т у р а

1. Т.А.Тенно, А.И.Тальвик, этот сборник, 6, № 3(21), 743 (1968).
2. H.Kornblum, B.Taub, H.B.Ungnade, J.Am.Chem.Soc., 76, 3206 (1954).
3. Синтезы органических препаратов I, Москва, 1949, стр.161.
4. W.A.Yarnall, E.S.Wallis, J. Org. Chem., 4, 270 (1939).
5. Т.А.Тенно, А.И.Тальвик, этот сборник, 6, № 3(21), 882 (1969).
6. Т.А.Тенно, А.И.Тальвик, этот сборник, стр. II92.
7. А.Э.Пихл, В.О.Пихл, А.И.Тальвик, этот сборник, 2, № 3(5), 173 (1965).

8. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Химия, 1967.
9. А.И.Тальвик, А.Э.Пихл, этот сборник, 4, № 4(14), 822 (1967).
10. А.Э.Пихл, В.Г.Тимофеев, А.И.Тальвик, этот сборник, 3, № 4(10), 7 (1966).

The Investigation of the Kinetics of the
Ionization of Nitroalkanes in Binary Sol-
vent Mixtures. II. The Dependence of the
Rate on the Nature of Reactants

A.Talvik, T.Tenno

Chemistry Department, Tartu State Univer-
sity, Tartu, Estonian S.S.R.

Received October 15, 1970

S u m m a r y

The rate constants of the hydrocinnamate-, glycol-
late-, acetate-, chloroacetate-, dichloroacetate-, and
 α, β -dichloropropionate-catalyzed iodination and bromi-
nation of nitroethane, 1-nitropropane, 1-nitrobutane, 1-
-nitro-2-methylpropane, 1-nitro-3-methylbutane, 1-nitro-
-2-phenylethane, and 1-nitro-2-chloroethane at 25°C in
methanol, in tert-butyl alcohol - water, acetonitrile -
-water, and acetic acid - water mixtures have been mea-
sured spectrophotometrically.

The results are listed in Tables 1 through 4 (see the
Russian text). The values of the second-order rate cons-
tants obtained in methanol and tert-butyl alcohol - water
mixture were treated according to Eq. (4).

The effect of the solvation of the carboxylic acid
anion and transition state upon the values of the regres-
sion coefficients of the correlation equation (4) have
been discussed.

УДК:547.29.26:541.121/123
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ОСНОВНОСТИ ЭТИЛАЦЕТАТА В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ИНФРАКРАСНЫХ И УЛЬТРАФИО-
ЛЕТОВЫХ СПЕКТРОВ.

М.И.Винник и Н.Б.Либрович

Институт Химической Физики АН СССР, Москва

Поступило 25 октября 1970 г.

По изменению молярного коэффициента поглощения валентных колебаний карбонильной группы этилацетата (1710 см^{-1}) определена его константа основности в системе $\text{D}_2\text{SO}_4 - \text{D}_2\text{O}$ при 25°C . Полоса поглощения 1710 см^{-1} отсутствует в растворах, содержащих более 80% D_2SO_4 , что, вероятно, связано с полной протонизацией этилацетата в таких растворах. С учетом этого факта была рассчитана константа основности этого эфира из ультрафиолетовых спектров в системе $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C по уменьшению молярного коэффициента поглощения на длинах волн 202, 204, 206, 208 и 210 нм.

Показано, что протонизация этилацетата удовлетворительно описывается функцией кислотности Гамметта H_0 .

В настоящее время чрезвычайно важным является вопрос о зависимости степени ионизации сложных эфиров от концентрации сильной кислоты в водном растворе. Такие сведения необходимы для выяснения детальных механизмов превращения сложных эфиров (в частности, их гидролиза) в кислых средах и для предсказания зависимости эффективных констант скорости от концентрации кислоты. Сейчас этот вопрос особенно актуален, так как некоторые авторы /1/ считают, что протонизация сложных эфиров не описывается функцией кислотности Гамметта H_0 .

Как правило, степень ионизации слабых оснований в кис-

лых средах определяется по спектрам поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях. В отличие от большинства индикаторов, используемых для измерения H_0 , при определении степени ионизации сложных эфиров здесь возникают серьезные трудности:

- 1) Смещения полос поглощения при изменении концентрации сильной кислоты в растворе.
- 2) Неодинаковая степень перекрывания полос поглощения неионизированной и ионизированной форм (отсутствие изобестических точек) в растворах с различной кислотностью.

Для большинства сложных эфиров с помощью обычных спектрофотометров не удается наблюдать максимум поглощения ионизированной формы, поэтому надо быть особенно осторожным при вычислении степени ионизации на длинах волн, где эта форма поглощает. К сожалению, некоторые авторы в своих работах не учитывают все эти обстоятельства. Например, Лейн /2/ вычислял степень ионизации этилацетата в водных растворах серной кислоты по изменению оптической плотности только для одной, произвольно выбранной им длины волны. Вычисленные таким образом отношения концентраций неионизированной и ионизированной форм C_B / C_{BH^+} изменяются от кислотности среды H_0 по уравнению:

$$\lg \frac{C_B}{C_{BH^+}} - 0.645 H_0 = \text{const.}$$

Согласно Лейну, этилацетат наполовину протонизован в 77% растворе H_2SO_4 в воде. По нашему мнению, такой результат противоречит опытам по распределению этилацетата между четыреххлористым углеродом и водными растворами серной кислоты /3/. Сильное изменение коэффициента распределения для растворов, где содержание H_2SO_4 больше 50% объясняется заметным уменьшением относительной концентрации неионизированной формы и изменением коэффициента активности этой формы f_B . Судя по изменению f_B в растворах, где $C_B \gg C_{BH^+}$, вклад величины f_B в общее изменение коэффициента распределения невелик. К тому же, в литературе не описаны случаи, когда коэффициент активности неионизированной формы слабого основания изменяется на несколько порядков при увеличении концентрации серной или какой-либо другой сильной кислоты на несколько процентов. Такое же несоответствие имеется между данными

по ионизации этилизовалериата /1/ и по его растворимости /4/ Хаддна с сотрудниками /5/ считают, что ионизация этил-ацетата в водных растворах серной кислоты не описывается функцией H_0 . Их соображения основаны на данных по ультра-фиолетовым спектрам поглощения. Между тем, сами авторы /1/ отмечают, что спектры сложных эфиров в водных растворах кислот не просты. Вычисленные отношения C_B / C_{BH^+} сильно отличаются для разных, даже близких длин волн. Так, для β -хлорэтилпропионата значения C_B / C_{BH^+} отличаются в два раза для 66,6% H_2SO_4 и в 1,7 раза для 88,5% H_2SO_4 , при изменении длины волны от 190,5 до 194,2 нм. Кроме того, необходимо отметить, что найденные таким образом величины C_B / C_{BH^+} изменяются неодинаково с увеличением концентрации кислоты в водном растворе. Например, для упомянутого выше эфира в интервале от 66,6 до 88,5% H_2SO_4 вычисленное авторами отношение C_B / C_{BH^+} изменяется в 122 раза, если пользоваться поглощением для $\lambda = 190,5$ нм и в 65 раз для $\lambda = 194,2$. Следует указать, что и при определении степени ионизации некоторых гамметтовских индикаторов, например, 6-бром-2,4-динитроанилина, 5-хлор-2-нитроанилина, по УФ-спектрам поглощения также наблюдаются изменения интенсивности поглощения связанные не с ионизацией этих индикаторов, а с изменением состава раствора /6/. В таких случаях индикаторное отношение также зависит от выбранной для измерений длины волны и для его правильного определения следует пользоваться интегральными интенсивностями поглощения, вычисленными по площадям, образуемыми кривой поглощения в координатах: оптическая плотность — частота. При ионизации 6-бром-2,4-динитроанилина и 5-хлор-2-нитроанилина положение максимума неионизованной формы не изменяется с увеличением концентрации кислоты в растворе, и измеренные по площади контура и по оптической плотности в максимуме поглощения величины C_B / C_{BH^+} практически совпадают /6/. К сожалению, в электронных спектрах поглощения сложных эфиров в водных растворах серной кислоты корректное определение площади контура поглощения неионизованной формы в настоящее время невозможно из-за наложения полосы ионизованной формы. Максимум поглощения иони-

зованной формы в большинстве случаев мы не видим, а длинноволновое крыло этой полосы непрерывно смещается в ультрафиолетовую сторону вплоть до самых концентрированных растворов серной кислоты. Изобестическая точка отсутствует. Измерения обычно проводят на крыле полосы поглощения ионизованной формы /1, 2/, либо на полосе неионизованной формы /7/. Из-за упомянутых выше особенностей спектров сложных эфиров в УФ-области почти всегда невозможно определить правильные значения индикаторного отношения $C_0/C_{\text{ин}}^+$ так, как это обычно делается. В работе /1/ исключение составляет этилбензоат, имеющий максимум поглощения ионизованной формы при 195нм причем положение этого максимума, судя по данным авторов, сохраняется с увеличением кислотности среды. Вычисленное по оптической плотности этого максимума поглощения индикаторное отношение можно считать верным. Протонизация этилбензоата по данным работы /1/ описывается функцией кислотности H_0 .

Чтобы избежать изложенные выше трудности, мы решили использовать инфракрасные спектры для определения степени ионизации этилацетата в водных растворах серной кислоты, как это было сделано для капролактама в работе /8/. Преимуществом этой методики является то, что полоса поглощения валентных колебаний карбонильной группы этилацетата ($\nu = 1710 \text{ см}^{-1}$) не перекрывается другими полосами и не смещается при изменении концентрации серной кислоты. В то же время молярный коэффициент поглощения этой полосы изменяется в процессе протонизации. Помимо определения величины $pK_{\text{ин}}^+$ этилацетата из ИК-спектров, мы решили на основании полученных данных рассчитать степень ионизации этилацетата в водных растворах серной кислоты и из полученных нами ультрафиолетовых спектров.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

Реактивы. Очистка этилацетата и приготовление водных растворов серной кислоты описаны в работе /7/. Для снятия ИК-спектров применялась дейтерированная серная кислота и ее растворы в D_2O . Дейтерированная серная кислота получается насыщением перегнанной D_2O серным ангидридом. Ее кон-

центрация устанавливалась алкалиметрическим титрованием. Растворы готовились разбавлением исходной D_2SO_4 дейтерированной водой по весу. Индикаторы 2,4-динитроанилин и 2,6-динитроанилин очищались, как в работе /6/.

Инфракрасные спектры снимались в термостатируемых кюветах переменной толщины с германиевыми окнами /8/ при $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Использовался спектрофотометр UR-10 (ГДР) в двухлучевом варианте. Толщина поглощающего слоя в рабочей кювете составляла $9 \pm 0,5$ мм, а в сравнительной кювете подбиралась таким образом, чтобы по возможности полнее скомпенсировать поглощение растворителя. В сравнительной кювете толщина слоя всегда была несколько меньше, чем в рабочей, из-за уменьшения концентрации кислоты в рабочей кювете после добавок этилацетата. Концентрация этилацетата в рабочей кювете составляла 0,7 – 2,0 моль/л, закон Бера проверялся. Малые слои поглощения и большие концентрации приходилось изменять из-за поглощения растворителя. Такие концентрации изменяют кислотность среды. Поэтому дополнительно измерялась функция кислотности растворов D_2SO_4 в D_2O с добавками этилацетата по ионизации 2,4-динитроанилина и 2,6-динитроанилина по шкале, принятой в работе /10/. Дейтеропроизводные серной кислоты и воды применялись в связи с тем, что водные растворы серной кислоты сильно поглощают вблизи полосы валентных колебаний карбонильной группы этилацетата 1710 см^{-1} , по которой проводились измерения степени его ионизации. В концентрированных растворах серной кислоты этилацетат гидролизует с заметной скоростью /7/. Однако интенсивность полосы 1710 см^{-1} мало менялась во времени, так как образующаяся в результате реакции уксусная кислота имеет близкий по величине молярный коэффициент поглощения валентных колебаний карбонильной группы. Поэтому экстраполяция к началу опыта проводилась по линейному закону. Некоторые спектры представлены на рис.1.

Для вычисления степени протонизации 2,4-динитроанилина и 2,6-динитроанилина в исследуемых смесях гидролиз проводился до завершения. Степень гидролиза в таком случае определялась по изменению окраски индикаторов в видимой области спек-

Таблица I

$\% \text{D}_2\text{SO}_4$ по массе	$\epsilon_{1710} \frac{\text{л}}{\text{м} \cdot \text{см}}$	H_0	$\lg \frac{C_0}{C_{80}^+}$	pK_{80}^+
0,0	I88	---	---	---
45,4	I92	---	---	---
49,1	I68	---	---	---
50,7	I89	---	---	---
55,8	I84	-4,00	I,49	-5,49
61,9	I46	-4,75	0,52	-5,27
65,1	I30	-5,19	0,34	-5,53
66,2	II3	-5,35	0,17	-5,52
71,5	80	-5,50	0,00	-5,50
76,6	38	-6,27	-0,60	-5,67
81,4	0,0	---	---	---
82,6	0,0	---	---	---
84,1	0,0	---	---	---
90,1	0,0	---	---	---

тра. Экстраполяция проводилась по логарифмической анаморфозе кинетической кривой.

В таблице I представлены полученные молярные коэффициенты поглощения этилацетата на частоте 1710 см^{-1} и измеренные значения функции кислотности H_0 .

Ультрафиолетовые спектры поглощения этилацетата в системе $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ снимались в 10 мм кварцевых кюветах при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ (рис.2). Все спектры получены на приборе СФ-16 в диапазоне длин волн от 194 до 250 нм. Каждый спектр снимался во времени 5 - 7 раз, после чего реакция доводилась до конца и экстраполяция к началу опыта делалась по логарифмической анаморфозе как в работе /7/. Концентрация этилацетата в рабочей кювете не превышала 0,2 моль/л; закон Вера соблюдался. В таблице 2 приведены значения молярных коэффициентов поглощения этилацетата для длин волн от 200 до 210 нм. Данные по H_0 взяты из работы /6/.

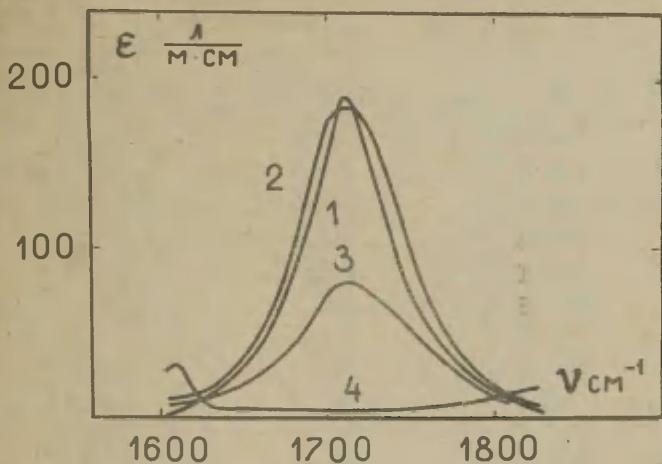


Рис.1 Инфракрасные спектры поглощения этилацетата в системе при $25 \pm 1^\circ\text{C}$: 1) ; 2) 50,7; 3) 71,5; 4) 79,9 вес. %

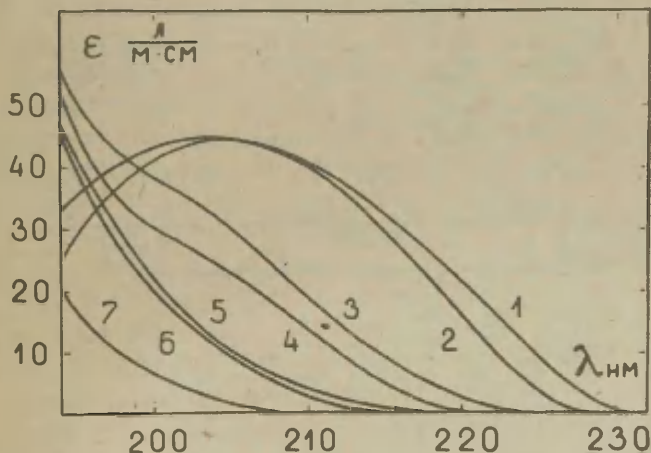


Рис.2 Ультрафиолетовые спектры этилацетата в водных растворах серной кислоты при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$: 1) ; 2) 50,9; 3) 68,8; 4) 72,3; 5) 78,2; 6) 83,2; 7) 95,4 вес. %

Таблица 2

		$\lambda = 202 \text{ нм}$		$\lambda = 204 \text{ нм}$		$\lambda = 206 \text{ нм}$	
$\% \text{H}_2\text{SO}_4$	H_0	ϵ	$\lg \frac{C_B}{C_{BH^+}} \text{ pK}_{BH^+}$	ϵ	$\lg \frac{C_B}{C_{BH^+}} \text{ pK}_{BH^+}$	ϵ	$\lg \frac{C_B}{C_{BH^+}} \text{ pK}_{BH^+}$
0,0		44,9		44,9		44,1	
9,1		45,7		46,3		46,2	
19,2		48,1		48,4		47,4	
22,4		47,0		47,0		46,6	
28,4		47,8		46,9		46,3	
31,1		45,8		45,5		43,8	
39,4		43,2		42,6		39,8	
39,5		42,7		42,6		40,7	
45,8		41,0		41,2		38,6	
47,6		43,3		42,3		39,8	
50,9		46,4		46,2		43,6	
57,8	-4,24	40,7		38,5		36,4	
62,0	-4,76	45,6		43,5		40,2	
65,7	-5,28	39,8	0,70 -5,98	36,1	0,49 -5,77	33,0	0,42 -5,70
67,9	-5,61	32,1	0,13 -5,74	28,4	0,05 -5,66	25,2	0,00 -5,61
68,8	-5,75	35,5	0,35 -6,10	31,9	0,23 -5,98	27,9	0,13 -5,88
70,3	-5,96	27,9	-0,11 -5,85	23,9	-0,19 -5,77	20,4	-0,25 -5,71
72,3	-6,28	27,5	-0,13 -6,15	23,8	-0,20 -6,08	20,4	-0,25 -6,03
73,3	-6,44	27,5	-0,13 -6,31	23,8	-0,20 -6,24	19,3	-0,32 -6,12
78,2	-7,24	16,9	-1,12 -6,12	11,9	-1,47 -5,77	8,2	
83,2		14,8		10,8		8,0	
$\text{pK}_{BH^+} \text{ ср.}$		-6,04		-5,90		-5,84	

Таблица 2 (продолжение)

		$\lambda = 208 \text{ нм}$			$\lambda = 210 \text{ нм}$		
$\% \text{H}_2\text{SO}_4$	H_2O	ϵ	$\lg \frac{C_a}{C_{\text{вн}^+}}$	$\text{pK}_{\text{вн}^+}$	ϵ	$\lg \frac{C_a}{C_{\text{вн}^+}}$	$\text{pK}_{\text{вн}^+}$
0,0		42,7			40,8		
9,1		44,0			36,9		
19,2		45,3			43,0		
22,4		44,1			42,1		
28,4		43,9			43,9		
31,1		42,1			39,2		
39,4		38,3			35,1		
39,5		38,0			36,2		
45,8		32,6			32,0		
47,6		36,4			33,6		
50,9		39,1			35,0		
57,8	-4,24	32,7			29,7		
62,0	-4,76	33,2			34,1		
65,7	-5,28	29,8	0,35	-5,63	27,0	0,32	-5,60
67,9	-5,61	21,0	-0,11	-5,50	17,4	-0,19	-5,42
68,8	-5,75	24,1	+0,05	-5,80	20,6	-0,02	-5,73
70,3	-5,96	17,6	-0,29	-5,67	19,9	-0,06	-5,90
72,3	-6,28	17,6	-0,29	-5,99	14,6	-0,35	-5,93
73,3	-6,44	15,4	-0,41	-6,03	12,7	-0,47	-5,97
78,2	-7,24	5,6			3,8		
83,2		5,8			4,4		
$\text{pK}_{\text{вн}^+} \text{ ср.}$				-5,77			-5,76

Примечание: Значения ϵ в л/моль·см.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Инфракрасные спектры. Молярный коэффициент поглощения полосы 1710 см^{-1} постоянен от чистой H_2O до 50,7% H_2SO_4 и равен $190 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$, при дальнейшем увеличении концентрации кислоты падает и в растворах, содержащих более 80% H_2SO_4 равен нулю. По нашему мнению, уменьшение этого коэффициента поглощения связано с протонизацией этилацетата. Поэтому для вычисления степени ионизации мы приняли коэффициент поглощения неионизированной формы равным $190 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$, а ионизированной — равным нулю. Вычисление константы основности проводилось, как и в работе /8/, по формуле:

$$\text{H}_0^2 - \lg \frac{C_B}{C_{BH^+}} = pK_{BH^+} \quad (1)$$

Как видно из таблицы I, уравнение (I) соблюдается при изменении кислотности среды (правая часть постоянна). Среднее значение $pK_{BH^+} = 5,50 \pm 0,23$. Так как показатели основности целого ряда соединений, измеренных в системах $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, отличаются на 0,1 — 0,6 /10/, то полученное значение pK_{BH^+} удовлетворительно совпадает с приведенным в работе /7/ ($pK_{BH^+} = -5,6$).

Ультрафиолетовые спектры. Рассмотрим данные таблицы 2. В диапазоне от чистой воды до 50,7% H_2SO_4 молярные коэффициенты поглощения этилацетата на длинах волн от 200 до 210 нм практически постоянны. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты они падают до нуля, причем на меньших длинах волн нулевое значение коэффициента поглощения достигается в более концентрированных растворах (рис. I). Это вызывается ультрафиолетовым смещением полосы поглощения ионизированной формы. Мы считаем, что такое сползание является главной причиной неоднозначности получаемых из УФ-спектров величин pK_{BH^+} и вывода некоторых авторов /1/ о том, что протонизация сложных эфиров не описывается функцией кислотности H_0 .

Для расчета степени ионизации этилацетата по УФ-спектрам мы воспользовались тем, что в растворах, содержащих более 80% серной кислоты, этилацетат полностью протонизован, о чем говорилось выше. Таким образом, за коэффициент погло-

нения неионизованной формы принимаем среднее значение в диапазоне от чистой воды до 50,9% H_2SO_4 (44,8; 44,3; 42,6; 40,6; 38,0 л/моль·см для 202, 204, 206, 208 и 210 нм соответственно), а за коэффициент поглощения ионизованной формы — значение ϵ в 83,2% H_2SO_4 . Следует отметить, что значения молярного коэффициента поглощения в 78,2 и 83,2% серной кислоты близки, а при дальнейшем увеличении концентрации кислоты сильно уменьшаются (рис. I). Повидимому, наиболее сильное смещение полосы протонизованной формы происходит в области концентраций 84 — 100% H_2SO_4 . В таких растворах практически нет свободной воды /II/ и возможна сильная дегидратация протонизованной формы, вызывающая ультрафиолетовое смещение ее полосы поглощения.

Принятый метод расчета величины pK_{BH^+} также не лишен недостатков:

1) Выбранная нами на основании ИК-спектров предельная концентрация серной кислоты, где весь этилацетат находится в виде формы BH^+ , явно занижена, так как упомянутые спектры снимались для растворов с большими концентрациями этого сложного эфира. Добавки эфира занижают кислотность среды.

2) Мы не учитываем наложения полос поглощения ионизованной и неионизованной форм эфира в растворах, содержащих от 50 до 80% H_2SO_4 , однако в таких растворах на выбранных нами длинах волн поглощение протонизованной формы мало по сравнению с поглощением непротонизованной формы и сдвиг первой полосы, повидимому, в этом интервале невелик.

3) Еще одна погрешность связана с невозможностью корректного измерения площади под кривыми поглощения, в связи с чем степень протонизации вычислялась для отдельных длин волн (табл. 2). Значения pK_{BH^+} вычислены по формуле:

$$pK_{BH^+} = H_0 - \lg \frac{C_B}{C_{BH^+}} \quad (2)$$

Полученные показатели основности pK_{BH^+} для разных концентраций и разных длин волн, приведенные в таблице 2, говорят о том, что уравнение (2) удовлетворительно выполняется. Средние значения pK_{BH^+} для разных длин волн находятся в пределах от -6,04 до -5,76.

Имеющееся отличие в значениях ρK_{OH^+} , найденных из ИК- и УФ-спектров можно объяснить изотопным эффектом, который трудно учесть, и изложенными выше причинами.

Результаты настоящей работы по ионизации этилацетата невозможно объяснить, если принять механизм его гидролиза, предложенный в работе /12/.

Л и т е р а т у р а.

1. Ю.Р.Сийгур, В.Тоомес, Э.Р.Соонике, Х.И.Куура, Ю.Л.Халдна, этот сборник, 7, 412 (1970)
2. C.A.Lane, JACS, 86, 2521 (1964)
3. Н.Б.Либрович, П.И.Валов, М.И.Винник, ЖФХ, 41, 2094 (1967)
4. Н.Б.Либрович, Н.Г.Зарахани, М.И.Винник, ЖФХ, (в печати)
5. Ю.Р.Сийгур, Т.Коэметс, Ю.Л.Халдна, этот сборник, 5, №1 (15), 204/1968)
6. Р.С.Рябова, И.М.Медвецкая, М.И.Винник, ЖФХ, 40, 339 (1966)
7. М.И.Винник, Н.Б.Либрович, ЖФХ, 41, 2013 (1967)
8. Ю.В.Моисеев, Г.Н.Батюков, М.И.Винник, Изв. АН СССР, Сер. физ., 26, 1306 (1962)
9. Е.К.Руссиян, Г.М.Денисов, Н.Б.Либрович, Приборы и техника эксп., (в печати)
10. E.Högfeld, I.Bigeleisen, JACS, 82, 15 (1960)
11. Н.Г.Зарахани, М.И.Винник, ЖФХ, 37, 503 (1963)
12. Ю.Р.Сийгур, Ю.Л.Халдна, этот сборник, 7, 431 (1970)

Basicity of Ethyl Acetate in Aqueous Sulfuric
Acid Studied by Means of IR and UV Spectra

M.I.Vinnik, N.B.Librovich

Institute of Chemical Physics, A.S. of the
U.S.S.R., Moscow

Received October 25, 1970

S u m m a r y

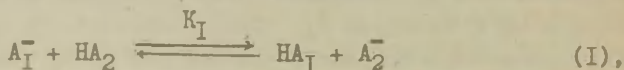
The basicity constant for ethyl acetate in D_2SO_4 - D_2O mixtures at $25^\circ C$ has been determined using the changes in the molar absorption coefficient of the valence vibrations of the carbonyl group (1710 cm^{-1}). The absorption band of 1710 cm^{-1} is absent in solutions of more than 80% D_2SO_4 . This fact is probably due to the total protonation of ethyl acetate in these solutions. Therefore the basicity constant for ethyl acetate in H_2SO_4 - H_2O mixtures at $25^\circ C$ has been calculated from the UV spectra using the molar absorption coefficient values at the wavelengths 202, 204, 206, 208, and 210 nm. A further decrease in the absorption coefficients at those wavelengths in case of the acid concentrations more than 80% has been observed. That is due to a shift of the longwave side of the absorption band, which belongs to the protonated form of ethyl acetate, towards the shortwave region. It has been shown that the protonation of ethyl acetate can satisfactorily be described with the Hammett acidity function H_0 . The calculated values of the basicity constants for ethyl acetate are in agreement with the kinetic data and the ethyl acetate distribution data between sulfuric acid and carbon tetrachloride.

ЭФФЕКТЫ СОЛЬВАТАЦИИ КАТИОНОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАВНОВЕСНЫХ
КИСЛОТНОСТЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ КОНКУРИРУЮЩЕГО МЕТАЛЛИ-
РОВАНИЯ В ЭФИРНЫХ РАСТВОРАХЭ.С.Петров, М.И.Терехова, А.И.Шатенштейн
Физико-химический институт им.Л.Я.Карпова. Москва.

Поступило 9 ноября 1970 г.

Изучено равновесие реакции металлизации двух пар углеводородов: дигидроантрацен-трифенилметан и дигидроантрацен-бифенилдицифенилметан в растворах эфиров разной сольватирующей способности. Варьировали также катион. В зависимости от степени сольватации катиона величины концентрационных констант равновесия изменяются в широких пределах, что отражается на значениях рК углеводородов, определяемых методом конкурирующего металлизирования. Это явление обсуждается с точки зрения состояния в растворе щелочноорганических реагентов, о котором судят по спектральным данным.

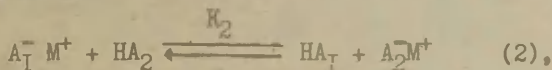
Один из методов оценки равновесной кислотности СН-кислот основан на определении константы равновесия реакции конкурирующего металлизирования¹⁻⁴ :



где HA_1 и HA_2 - СН-кислоты, A_1^- и A_2^- - сопряженные с ними основания - карбанионы.

Положение кислотно-основного равновесия зависит от протолитических и полярных свойств растворителя⁵. Это проявляется, в частности, в различии величин рК углеводородов, установленных данным методом с применением растворов в циклогексиламин³ (ЦГА) и диметилсульфоксиде⁶

Однако, как мы наблюдали^{4,7}, положение равновесия реакции металлизации изменяется даже в растворителях одинаковой химической природы — эфирах, очень близких по основности и полярным свойствам⁸. В эфирных растворах карбанионы в большой степени ассоциированы с противоионами в ионные пары^{8,9} и фактически определяется константа равновесия, в котором участвуют ионные пары³:



где M^+ — катион щелочного металла. Энергия межионного взаимодействия в ионной паре, а, следовательно, и реакционная способность карбаниона, зависят от условий сольватации катиона. Поэтому варьирование растворителей с разными сольватационными свойствами может сопровождаться значительным смещением равновесия реакции металлизации.

Учитывая, что это явление представляет общий интерес для проблемы оценки равновесной кислотности, мы решили подробнее изучить влияние на равновесие (2) изменения условий сольватации катиона. Реакцию проводили в эфирах, заметно отличающихся по своей сольватирующей способности в отношении катиона щелочного металла⁸: диметиловом эфире диэтиленгликоля-диглиме (ДГ); 1,2-диметоксиэтаноле (ДМЭ); 1,2-диэтоксигетаноле (ДЭЭ) и в диэтиловом эфире (ДЭ). Отдельные опыты выполнены с растворами в ЦА. Изменяли также противоион. В качестве HA_1 были выбраны углеводороды сходного строения и близкой кислотности^{3,6} — трифенилметан (ТФМ) и бифенилдицифенилметан (БФМ), HA_2 — дигидроантрацен (ДГА), кислотность которого, как следовало из наших предварительных наблюдений⁷, близка к таковой ТФМ. Концентрационные константы равновесия (K_2) определяли спектрофотометрическим методом.

Результаты приведены в табл. I и 2, где указаны средние значения K_2 , причем среднее отклонение от них составляет 10–15%, в скобках отмечено число измерений.

Таблица I

Концентрационные константы равновесия металлирования
трифенилметана и дигидроантрацена

M^+	:	ДГ	:	ДМЭ	:	ДЭЭ	:	ДЭ	:	ЦГА
Li		2,3 (4)		2,8 (6)		44 (8)		125 (4)		-
K		3,0 (4)		4,8 (6)		17 (6)		30 (3)		12
Cs		5,1 (4)		11 (4)		11 (4)		-		12

Таблица 2

Концентрационные константы равновесия металлирования
бифенилди́фенилметана и дигидроантрацена

M^+	:	ДМЭ	:	ДЭЭ	:	ДЭ	:	ЦГА
Li		0,08 (4)		0,95 (4)		10 (2)		-
Cs		0,42 (4)		0,83 (3)		-		0,7

Величина K_2 возрастает при понижении сольватирующей способности растворителя, т.е. при переходе от ДГ и ДМЭ к ДЭЭ и ДЭ^x). Наибольшие количественные изменения наблюдаются в случае литийзамещенных, наименьшие — цезийзамещенных (в ДЭ последние нерастворимы). Интересно, что в ДГ и ДМЭ с ростом радиуса катиона K_2 увеличивается, т.е. равновесие смещается в сторону образования карбанионов ЦГА, тогда как в ДЭЭ и ДЭ наблюдается противоположная тенденция. Учитывая, как влияет на сольватацию катиона изменение его радиуса или растворителя⁸, можно сказать, что уменьшению сольватации катиона сопутствует смещение равновесия в сторону образования карбанионов ДГА.

Переходя к обсуждению причин отмеченных явлений, надо подчеркнуть, что нами измерены не термодинамические, но

^x) В ЦГА литийпроизводные ТФМ и БДМ подвергаются аминолу³.

концентрационные константы равновесия, а последние могут зависеть от изменения активностей реагентов, определение которых в условиях рассматриваемых опытов сложно.

Реакционная способность щелочноорганических соединений, участвующих в равновесии (2), определяется их состоянием в растворе. Качественную информацию о последнем дают электронные спектры поглощения. Батохромный сдвиг полосы поглощения свидетельствует об ослаблении межионного взаимодействия в ионной паре¹⁰⁻¹². Предельный батохромный сдвиг означает, что в растворе присутствуют главным образом ионные пары, в которых противоионы разделены растворителем, или свободные ионы^{13,14}. Учитывая эти положения, обратимся к полученным нами данным о сдвигах максимумов полос в спектрах растворов литий- и цезийпроизводных ТФМ, БДМ и ДГА (табл.3).

Таблица 3

Положение максимума полосы ($\lambda_{\text{макс}}$, нм) в спектрах карбанионов трифенилметана, бифенилилдифенилметана и дигидроантрацена

M^+	: Растворитель :	ТФМ :	БДМ :	ДГА
Li	ДГ	500	615	450
Li	ДМЭ	500	615	450
Li	ДЭЭ	495	610	380
Cs	ДМЭ	495	580	440
Cs	ДЭЭ	490	565	440

Спектры растворов исследуемых литийпроизводных в ДГ и ДМЭ характеризуются соответственно одинаковыми значениями $\lambda_{\text{макс}}$. Поэтому можно полагать¹³, что в этих растворах соединения находятся в состоянии "разделенных" ионных пар. Применительно к растворам литийпроизводного ДГА такой вывод непосредственно подтверждается литературными данными^{12,15}. В остальных случаях максимумы полос смещены

в коротковолновую часть спектра, что указывает на образование "контактных" ионных пар ^{x)}. При этом ход изменения

$\lambda_{\text{макс}}$ в спектрах сходных по строению карбанионов ТФМ и БДМ одинаков, но отличается от изменений $\lambda_{\text{макс}}$, наблюдаемых в спектрах карбанионов ДГА. В первом случае максимальный гипсохромный сдвиг установлен для растворов в ДЭЭ цезийпроизводных, а во втором – литийпроизводных.

Как правило, реакционная способность карбаниона тем выше, чем слабее его взаимодействие с противоионом (см. однако 6,16,17). Поэтому наиболее высокой основности карбанионов следует ожидать для растворов литийпроизводных в ДГ или ДМЭ, а наименьшей – для растворов цезийпроизводных ТФМ и БДМ и литийпроизводных ДГА в ДЭЭ.

Между величинами K_2 и изменениями основности карбанионов, в общем, существует удовлетворительная корреляция. Например, основность литийпроизводных при замене ДМЭ на ДЭЭ, судя по гипсохромному сдвигу, понижается. При этом понижение основности литийпроизводных БДМ и ТФМ незначительно ($\Delta\lambda_{\text{макс}} = 5$ нм, или $\Delta\omega = 150-200$ см⁻¹ соответственно) по сравнению с понижением основности литийпроизводного ДГА ($\Delta\lambda_{\text{макс}} = 70$ нм; $\Delta\omega = 4100$ см⁻¹). Вследствие такого изменения основности металлоорганических реагентов равновесие (2) в растворе ДЭЭ должно сместиться вправо (в сторону образования карбанионов ДГА) по сравнению с равновесием в ДМЭ, что и наблюдается на деле, как об этом свидетельствует увеличение K_2 (см. табл. I и 2).

Однако имеются и примеры несоответствия между спектральными данными и значениями K_2 . Так, противоположное по направлению смещение максимумов спектров карбанионов ДГА и БДМ при замене катиона Li^+ на Cs^+ в ДЭЭ позволяет полагать, что основность карбаниона ДГА при этом возрастает,

^{x)} Применительно к растворам щелочнопроизводных ТФМ это заключение не вполне строго, поскольку в их спектрах имеется широкая полоса, положение максимума которой устанавливается лишь с точностью до 5 нм.

тогда как основность карбаниона БДМ — понижается. Поэтому для цезийпроизводных следовало бы ожидать значительного смещения равновесия (2) влево (в сторону образования карбанионов БДМ) по сравнению с литийпроизводными. Это, однако, не происходит — величина K_2 практически не изменяется (см. табл. 2).

Указанное и некоторые другие расхождения показывают, что спектральные сдвиги сами по себе, по-видимому, не дают однозначных сведений об изменении реакционной способности карбанионов. При разном строении углеводов возможно, что однотипные изменения состояния щелочноорганических соединений в растворе неодинаково отразятся на основности карбанионов³. Вероятно, следует также иметь в виду возможность образования в растворе ассоциатов более высокого порядка.

Величины K_2 можно использовать обычным образом для вычисления рК углеводов, при условии, что известно рК одного из них. В частности, для растворов в ЦГА Стрейтвизер³ установил величины рК ТФМ (31,48) и БДМ (30,2). По этим данным мы вычислили значение рК для ДГА в шкале Стрейтвизера, причем получили хорошее согласие между величинами, установленными путем изучения равновесий металлирования в ЦГА двух пар углеводов: ТФМ-ДГА ($K_2 = 12$; рК = 30,40) и БДМ-ДГА ($K_2 = 0,7$; рК = 30,35).

Аналогичный расчет по значениям K_2 , установленным для эфирных растворов, и по величине рК стандартного углевода, определенной в ЦГА Стрейтвизером, не строг, но полезен, так как позволяет наглядно выявить влияние растворителя и катиона на соотношение кислотностей углеводов, определяемое методом конкурирующего металлирования. В табл. 4 сопоставлены рК для БДМ и ДГА, вычисленные на основании данных табл. I и 2 при допущении, что рК ТФМ во всех случаях постоянно и равно 31,5.

Таблица 4

Влияние растворителя и катиона на значения рК
бифенилидифенилметана и дигидроантрацена

Растворитель	M ⁺	БДМ	ДГА
ДГ	Li	—	31,1
ДМЭ	Li	29,9	31,0
ДЭЭ	Li	29,8	29,8
ДЭ	Li	30,4	29,4
ДГ	Cs	—	30,8
ДМЭ	Cs	30,1	30,4
ДЭЭ	Cs	30,4	30,4
ЦГА	Cs	30,2	30,4

Значения рК БДМ вычислены с учетом величин K_2 обоих изученных равновесий. Для контроля в случае цезийзамещенных в ДМЭ и ДЭЭ были непосредственно определены константы равновесия металлирования пары БДМ-ТФМ (I9 и I6). Установленные таким образом величины рК отличаются от соответствующих данных табл.4 на 0,1 ед. рК: 30,2 (ДМЭ) и 30,3 (ДЭЭ), что лежит в пределах точности выполненных в нашей работе определений — 0,1 ед. рК.

На соотношение кислотностей углеводов разного строения (ТФМ и БДМ) изменение условий проведения реакции мало сказывается. Для литийпроизводных получен несколько больший разброс величин рК БДМ (0,6 ед. рК), чем для цезийпроизводных (0,3 ед. рК), причем нет отчетливой зависимости величины рК от сольватирующей способности растворителя.

Для углеводов разного строения разница значений рК (при противоионе Li^+) изменяется в более широких пределах (1,7 ед. рК для пары ТФМ-ДГА). С уменьшением сольватирующей способности растворителя кислотность ДГА как бы возрастает, и ДГА оказывается в ДЭ даже более сильной СН-кислотой, чем БДМ. В случае цезийпроизводных кислотность ДГА менее чувствительна к замене растворителя.

Таким образом, в зависимости от степени сольватации катиона, для одного и того же углеводорода получены разные величины pK . Возникает вопрос, какие из них наиболее близки к значениям, характеризующим действительное соотношение кислотностей изучаемых углеводородов в эфирной среде, или, иначе говоря, какие из определенных нами величин K_2 ближе к значениям K_I — константам равновесия (I), в котором участвуют свободные карбанионы.

Стрейтвизер, обнаруживший наличие зависимости значений pK некоторых углеводородов от катиона³, полагал, что наилучшей моделью свободного карбаниона для растворов в ЦГА является карбанион, ассоциированный в ионную пару с катионом цезия. Отметим, что между величинами pK БДМ и ДГА, определенными нами с цезийпроизводными в эфирных растворах и в ЦГА, наблюдается хорошее согласие.

Тем не менее, представляется маловероятным, что предположение, высказанное в³, справедливо и применительно к эфирным растворам. Как следует из данных по электронным спектрам¹²⁻¹⁵ и по реакционной способности желочноорганических соединений^{9,18}, в эфирной среде наиболее близок к свободному состоянию карбанион "разделенной" ионной пары. В таком случае следовало бы полагать, что более правильное представление о кислотности исследованных углеводородов дадут значения pK , определенные с литийпроизводными в ДГ и ДМЭ.

Видимо, более однозначный ответ на поставленный вопрос можно получить, если определить K_I , используя значения K_2 , а также K'_d и K''_d — константы диссоциации соединений A_1M^+ и A_2M^+ . При условии, что в равновесии ионной диссоциации участвуют ионные пары одного вида, а концентрация свободных ионов очень мала, $K_I = K_2 K'_d / K''_d$.

Мы определили кондуктометрическим методом приближенные значения K_d литий- и калийпроизводных ТФМ и ДГА в ДМЭ (электропроводность растворов цезийпроизводных слишком низка, и для них не удастся получить значения K_d с удовлетворительной точностью). Расчет по¹⁹ показал, что

литийпроизводные диссоциированы примерно в равной степени: $K'_D = K''_D = 1,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а из калийпроизводных лучше диссоциирован трифенилметилкалий: $K'_D = 1,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $K''_D = 0,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Из этой грубой оценки величин K_D следует, что в первом случае $K_1 = K_2 = 2,8$, а во втором $K_1 \approx 0,45$ $K_2 = 2,2$, т.е. значения K_2 , определенные при металлизировании литийпроизводными в ДМЭ, ближе к K_1 , чем значения K_2 , установленные при металлизировании калийпроизводными. Поправка на диссоциацию дает во втором случае величину K_1 , близкую к полученной в опытах с литийпроизводными.

Это заключение, разумеется, не бесспорно. Безусловно, что для более определенного утверждения необходимо достаточно точное знание констант диссоциации щелочноорганических соединений в растворителях с низкой диэлектрической постоянной и накопление экспериментального материала.

Таким образом, из результатов работы следует, что изменение степени и характера сольватации катиона щелочного металла в ионной паре в ряде случаев вызывает значительное смещение равновесия реакции металлизирования. При этом можно установить наличие взаимосвязи между величинами констант равновесия и состоянием щелочноорганических соединений в растворе, о котором позволяют судить спектральные данные. Изменения концентрационных констант равновесия при замене растворителя или катиона заметным образом сказываются на соотношении равновесных кислотностей углеводородов, определяемом методом конкурирующего металлизирования. Приближение к действительной разнице кислотностей СН-кислот можно надеяться получить при учете диссоциации щелочноорганических соединений на свободные ионы.

Экспериментальная часть

Опыты выполнены с применением высоковакуумной техники по методике, описанной ранее^{4,6}. Спектрофотометрические измерения проводили на приборе СФ-4 в кварцевых кюветах толщиной слоя от 0,2 до 0,02 см. Перед измерениями растворы

термостатировали при 25°. Концентрации щелочноорганических соединений оценивали по величинам оптической плотности в максимуме поглощения карбанионов (с учетом перекрывания спектров двух карбанионов), используя следующие литературные значения коэффициентов экстинкции ($\epsilon \cdot 10^3 \text{ л.моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$): 28 для карбаниона ТМ²⁰, 23 - ДГА¹², 44 - БДМ²¹. В случае растворов литийпроизводных в ДЭЗ и ДЭ использовали определенное нами для карбаниона ДГА в ДЭЗ значение $\epsilon = 17,5 \cdot 10^3 \text{ л.моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Электропроводности эфирных растворов в области концентраций от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л измеряли в ячейке с гладкими платиновыми электродами цилиндрической формы, постоянная ячейки - $0,02 \text{ см}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.B.Conant, G.W.Wheland. J. Am. Chem. Soc. 54, 1212 (1932)
2. W.K.McEwen. J. Am. Chem. Soc. 58, 1124 (1936).
3. A.Streitwieser, E.Giffarin, J.H.Hammons. J. Am. Chem. Soc., 89, 63 (1967).
4. А.И.Шатенштейн, Л.И.Захаркин, Э.С.Петров, Б.А.Яковлева, Ф.С.Якушин, Э.Вукмирович, Г.Г.Исаева, В.Н.Калинин. J. Organometallic Chemistry 23, 313 (1970).
5. А.И.Шатенштейн. Теории кислот и оснований. Москва. 1949.
6. М.И.Терехова, Э.С.Петров, А.И.Шатенштейн. Реакц, способн. орг.соед. 4, 638 (1967).
7. E.C.Steiner, J.M.Gillert. J. Am. Chem. Soc. 87, 382 (1965).
8. А.И.Шатенштейн, Э.С.Петров. Усп.химии 36, 269 (1967).
9. H.F.Ebel. Fortschr. chem. Forsch. 12, 387 (1969).
10. H.V.Carter, B.J.McClelland, E.Warhurst. Trans. Farad. Soc. 56, 455 (1960).
11. J.F.Garst, D.Walmsley, C.Heurttt, W.R.Richards, E.R.Zabolotny. J. Am. Chem. Soc. 86, 412 (1964).
12. N.H.Velthorst, C.J.Hoijtink. J. Am. Chem. Soc., 87, 4529 (1965).

13. Т.Е. Hogen-Esch, J. Smid. J. Am. Chem. Soc. 88, 307 (1966)
14. Э.С. Петров, А.И. Шатенштейн. ТЭХ 4, 416 (1968).
15. M. Szwarc. Proc. Roy. Soc. 301A, 223 (1967).
16. Э.С. Петров, М.И. Терехова, А.И. Шатенштейн. ДАН СССР 192. 101 (1970).
17. Т.Е. Hogen-Esch, J. Smid. J. Am. Chem. Soc. 89, 2764 (1967).
18. M. Szwarc. Carbanions Lyving Polymers and Electron Transfer Processes. Interscience Publishers, 1968.
19. R.M. Fuoss, Ch. A. Kraus. J. Am. Chem. Soc. 55, 476 (1933).
20. Е.А. Коврижных, Ф.С. Якушин, А.И. Шатенштейн. Кинетика и катализ, 9, 5 (1968).
21. A. Streitwieser, J. I. Brauman, J. H. Hammons, A. H. Pudjaat-мака. J. Am. Chem. Soc. 87, 384 (1965).

Solvation Effects of Cations at Determination
of Equilibrium Basicity for Hydrocarbons Using
Competing Metallation in Ether Solutions

E.S.Petrov, M.I.Terekhova, A.I.Shatenshtein

L.Ya.Karpov Institute of Physical Chemistry,
Moscow

Received November 9, 1970

S u m m a r y

The concentration equilibrium constants K_2 of the reactions of competing metallation¹⁻⁴ (2) have been determined using the spectrophotometric method. The following denotation (that used in the Russian text is given in brackets) has been used:

HA_1 is triphenylmethane TPhM (ТФМ) or biphenyldiphenylmethane BDM (БДМ), HA_2 is dihydroanthracene DHA (ДГА), and M^+ is cation Li^+ , K^+ or Cs^+ . Solvents: diglim DG (ДГ), 1,2-dimethoxyethane DME (ДМЭ), 1,2-diethoxyethane DEE (ДЭЭ), diethyl ether DE (ДЭ), and cyclohexylamine CHA (ЦГА). The results are given in Tables 1 and 2. Considering the influence on the solvation of cation, arisen from the radius of cation and the nature of solvent^{8,18}, it has been assumed that the decrease in the solvation of cation usually results in the shift of the equilibrium (2) towards the formation of DHA carbanions. As the behaviour of the ion pairs of basic organic compounds is characterized by the electron absorption spectra¹⁰⁻¹⁵, the peaks of the absorption bands of TPhM, BDM, and DHA carbanions are given in Table 3. According to these data the lithium derivatives in solutions of DG and DME are in a state of "separated" ion pairs, in other cases in that of "contact" ion pairs.

A fair correlation between the K_2 values and the changes in basicity of carbanions has been observed. Though some deviations (cf, e.g., the changes in K_2 for the metallation

of the pair BDM-DHA and the changes in basicity of their carbanions when Li^+ is changed for Cs in DEE) could be found as well.

Knowing the K_2 values the pK values for hydrocarbons can be calculated in the usual way. Using the pK values of TPhM and BDM, given in reference³, the pK value for DHA in CHA has been found to be equal to 30.4. Taken for granted that the pK value of TPhM is constant and equal to 31.5, the pK values for BDM and DHA in a number of solvents have been calculated (see Table 4 in the Russian text). By this means it is convenient to develop the dependence of the pK value on the cation or solvent. The pK values for hydrocarbons, close in their structure (TPhM, BDM), differ little, and vice versa.

It is apparent that a more correct picture of the basicities for hydrocarbons can be obtained by means of the equilibrium constants K_1 of the reactions (1). The K_1 values can be estimated using the K_2 values and the dissociation constants K_D' and K_D'' of compounds A_1^-M^+ and A_2^-M^+ , respectively.

ПРОТОНИЗАЦИЯ АЦЕТОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Э.Р.Урбас, Д.Л.Халдна

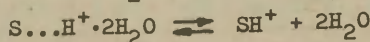
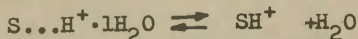
Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 10 ноября 1970 г.

Протонизация ацетона в водных растворах хлорной кислоты исследовалась по ультрафиолетовым спектрам поглощения. Использовался участок спектра 194 ÷ 210 нм. Индикаторное отношение $I(7)$ ацетона практически не зависит от длины волны в интервале 194 ÷ 206 нм. Полученные на этом участке спектра средние значения I хорошо описываются уравнением

$$I = 59a_{H_2O} + 1085 a_{H_2O}^2$$

что интерпретируется как указание на образование протонизованной формы ацетона (SH^+) в результате протекания параллельных реакций

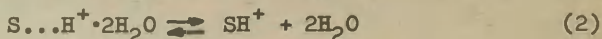
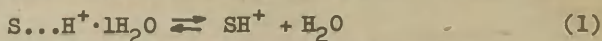


Функция кислотности Гамметта H_0 не применима для описания зависимости I от состава среды, так как $d(\lg I)/dH_0 = 0,56$.

Основность ацетона в водных растворах сильных кислот исследовалась в ряде работ¹⁻¹⁰.

В настоящее время общепринято считать, что в водной серной кислоте ацетон имеет значение $pK_{aB} = -7,2$ (в H_0 шкале кислотности)¹. Критические замечания по поводу такой точки зрения изложены в работе¹⁰. Там же¹⁰ показано, что

равновесная протонизация ацетона в водной серной кислоте описывается двумя параллельно протекающими реакциями



Что касается водных растворов хлорной кислоты, то имеются некоторые (но не совсем надежные - см. ниже) данные о том, что в этой среде протонизация ацетона описывается только лишь уравнением (2)^{II}.

Равновесия (1) и (2) характеризовались соответствующими константами^{IO}

$$K_{h1} = \frac{[S...H^+ \cdot 1H_2O]}{[SH^+] \cdot a_{H_2O}} \quad (3)$$

$$K_{h2} = \frac{[S...H^+ \cdot 2H_2O]}{[SH^+]^2 \cdot a_{H_2O}^2} \quad (4)$$

Легко заметить, что K_{h1} (3) и K_{h2} (4) не являются термодинамическими величинами. Соответствующие термодинамические константы равновесия даются уравнениями

$$K_{h1}^{\circ} = \frac{a_{S...H^+ \cdot 1H_2O}}{a_{SH^+} \cdot a_{H_2O}} = K_{h1}^* \cdot \frac{f_{S...H^+ \cdot 1H_2O}}{f_{SH^+}} \quad (5)$$

$$K_{h2}^{\circ} = \frac{a_{S...H^+ \cdot 2H_2O}}{a_{SH^+}^2 \cdot a_{H_2O}^2} = K_{h2}^* \cdot \frac{f_{S...H^+ \cdot 2H_2O}}{f_{SH^+}^2} \quad (6)$$

В связи с этим в настоящей работе мы задались целью

а) проверить применимость схемы (1), (2) для описания равновесной протонизации ацетона в водных растворах хлорной кислоты и

б) если схема (1), (2) оказывается применимой, то оценить, насколько зависят отношения $\frac{f_{S...H^+ \cdot nH_2O}}{f_{SH^+}^n}$ (входящие в (5) и (6)) от использованной кислоты.

Экспериментальная часть

Ацетон "ч.д.а." очищался по методике, описанной в работе⁴. Полученный препарат ацетона имел $n_D^{20} = 1,35876$ и $d_4^{20} = 0,7904$.

Хлорная кислота "х.ч.", содержащая 53,8% HClO_4 (по массе) перегонялась в вакууме (20 мм, II2-II5⁰). Полученный водный раствор хлорной кислоты содержал 73,0% HClO_4 (по массе). Для приготовления растворов применялись дважды дистиллированная вода и вышеописанный перегонный препарат хлорной кислоты. Концентрация хлорной кислоты устанавливалась по окиси ртути¹² методом весового титрования.

Ультрафиолетовые спектры поглощения ацетона в водных растворах хлорной кислоты регистрировались на спектрофотометре КФС-3Т фирмы "Hitachi" при темп. $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Все растворы ацетона готовились весовым методом непосредственно перед измерениями. Концентрации ацетона были в пределах 0,01-0,1 М. Обратимость исследуемых изменений в спектрах поглощения ацетона проверялась разбавлением раствора ацетона в 73,0 %-ной HClO_4 водой до 46,4 %-ного содержания HClO_4 . Значения молярного коэффициента поглощения (ϵ), вычисленные исходя из оптических плотностей раствора, полученного в результате вышеупомянутого разбавления, хорошо совпадают с соответствующими значениями ϵ для свежеприготовленного раствора ацетона в 46,4 %-ной HClO_4 .

На рис. I приведены спектры поглощения ацетона в некоторых растворах хлорной кислоты.

Обсуждение результатов

При протонизации ацетона в водных растворах сильных кислот отмечен сдвиг максимума поглощения карбонильной группы ($\lambda_{\text{макс}} = 240+290$ нм) при изменении концентрации кислоты. Следствием этого является зависимость вычисляемого по уравнению

$$I = \frac{\epsilon_x - \epsilon_{\text{SH}^+}}{\epsilon_s - \epsilon_x} \quad (7)$$

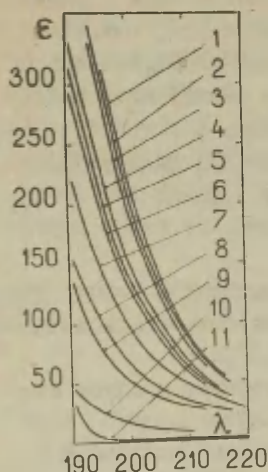


Рис. I.
Ультрафиолетовые спектры поглощения
ацетона в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HClO}_4$:
1 - 73,0 % HClO_4 , 2 - 72,5 % HClO_4 ,
3 - 72,0 % HClO_4 , 4 - 71,2 % HClO_4 ,
5 - 70,5 % HClO_4 , 6 - 70,0 % HClO_4 ,
7 - 68,4 % HClO_4 , 8 - 65,5 % HClO_4 ,
9 - 64,9 % HClO_4 , 10 - 60,7 % HClO_4 ,
11 - 45,0 % HClO_4 .

Рис. I.

индикаторного отношения (I) ацетона (S) от длины волны (λ), выбранной для измерения ϵ_S , ϵ_{SH^+} и ϵ_x (через ϵ_S , ϵ_{SH^+} и ϵ_x обозначены молярные коэффициенты погашения непротонизованной формы (S или $\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$), протонизованной формы (SH^+) и их смеси соответственно). Это обстоятельство является серьезным препятствием на пути исследования равновесной протонизации ацетона¹⁰ (а также других кетонов^{1,13,14}) в водных растворах сильных кислот. Следует также отметить, что в единственной работе¹¹ по протонизации ацетона в водных растворах хлорной кислоты все измерения проводились именно в области вышеуказанного максимума ($240 < \lambda < 290$) поглощения карбонильной группы. Поэтому полученные результаты¹¹ должны быть рассмотрены как весьма приближенные.

Но нетоны имеют кроме полосы поглощения с максимумом около 240+290 нм. ($n \rightarrow \pi^*$ переход¹⁵) еще и другую, более интенсивную полосу поглощения в далеком ультрафиолете ($\pi \rightarrow \pi^*$ переход¹⁵ или $n \rightarrow \sigma^*$ переход¹⁶). При исследовании протонизации ацетона в водных растворах серной кислоты обнаружено, что в области последней полосы поглощения значения $I(7)$ практически не зависят от λ^{10} . Для проверки применимости этого вывода и к водным растворам хлорной кислоты в настоящей работе измерялись спектры поглощения ацетона при $\lambda \leq 210$ нм в зависимости от концентрации $HClO_4$ (см. рис. 1).

В циклогексане вышеуказанная интенсивная полоса поглощения ацетона имеет максимум при 190 нм¹⁵. Но нам не удалось осуществить измерений в максимуме этой коротковолновой полосы поглощения, так как в водных растворах ацетона этот максимум смещен в сторону коротких волн и находится при $\lambda \leq 185$ нм, т.е. вне рабочего диапазона использованного спектрофотометра (модель EPS-3T фирмы "Hitachi").

Численные значения молярных коэффициентов погашения ϵ_S и ϵ_{SH^+} , входящие в (7), определялись по зависимостям ϵ_λ от концентрации хлорной кислоты (значения ϵ выбирались через каждые 500 cm^{-1} , см. рис. 2). Эти значения ϵ_S и ϵ_{SH^+}

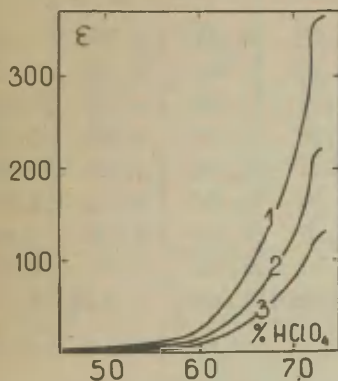


Рис. 2.

Рис. 2 .

Зависимость молярного коэффициента погашения ацетона от концентрации хлорной кислоты при следующих длинах волн: 1 - 194,2 нм, 2 - 200,0 нм, 3 - 206,2 нм.

(см. табл. I) использовались для вычисления I по (7) (см. табл. I). Как видно из табл. I, в интервале длин волн от 194,2 до 206,2 нм значения I практически не зависят от λ . По нашему мнению это означает, что приведенные в таблице I средние значения ($I_{\text{ср}}$) в первом приближении могут быть приняты за истинные значения I. Следовательно, можно приступить к рассмотрению зависимости $I_{\text{ср}}$ от состава среды. Если допустить, что протонизация ацетона идет по схеме Бренстеда¹⁹, и кроме того, описывается функцией кислотности Гамметта Н_о¹⁷, то следует ожидать линейной зависимости между $\lg I_{\text{ср}}$ и Н_о, с наклоном $\frac{d \lg I_{\text{ср}}}{d \text{Н}_o} = \nu = 1.000$. Методом наименьших квадратов (с учетом средних квадратических ошибок значений $I_{\text{ср}}$ - см. табл. I) получено $\nu \pm S_\nu = 0,55 \pm 0,014$. Из отношения $\frac{1,00-\nu}{S_\nu}$ следует (при 4 степенях свободы), что вероятность объяснения отклонения ν от единицы только лишь случайными ошибками

Таблица I

Индикаторное отношение ацетона, I (7) в водных растворах хлорной кислоты

λ нм	ϵ_s	ϵ_{SH^+}	Индикаторное отношение I при концентрации HClO ₄					
			65,0%	66,5%	68,4%	70,0%	70,5%	71,2%
194,2	5	365	3,43	2,46	1,35	0,690	0,600	0,446
196,1	2	307	3,32	2,40	1,33	0,695	0,580	0,425
198,0	2	260	3,38	2,37	1,35	0,698	0,537	0,458
200,0	0	220	3,26	2,30	1,32	0,705	0,606	0,456
202,0	0	185	3,17	2,23	1,31	0,696	0,555	0,423
204,1	0	155	3,05	2,26	1,18	0,650	0,526	0,435
206,2	0	130	2,90	2,12	1,07	0,645	0,530	0,421
$I_{\text{ср}}$			3,22	2,31	1,27	0,683	0,567	0,438
$S_{I_{\text{ср}}}$			0,0773	0,0430	0,0394	0,0093	0,0120	0,0059
Н_o^{17}			-6,50	-6,84	-7,31	-7,75	-7,86	-8,12
$10^{+3} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{18}$			35,5	25,1	15,2	9,66	8,42	6,69

не превышает 0,001. Следовательно, функция кислотности Гамметта Н₀¹⁷ не применима для описания зависимости $\lg I_{\text{ср}}$ от состава среды.

Для проверки применимости схемы (I), (2), допустим сперва, что наблюдаемые изменения в спектрах обусловлены смещением равновесия (I). Тогда

$$I = \frac{[S \dots H^+ \cdot nH_2O]}{[SH^+]} = K_{h1} \cdot a_{H_2O}$$

и следовательно, между $\lg I_{\text{ср}}$ и $\lg a_{H_2O}$ должна существовать линейная зависимость с наклоном $\frac{d \lg I_{\text{ср}}}{d \lg a_{H_2O}} = w = 1,000$. Методом

наименьших квадратов (см. также рис. 3) получено (с учетом средних квадратических ошибок значений $I_{\text{ср}}$ - см. табл. I) $w - S_w = 1,231 \pm 0,025$. Можно допустить, что такое отклонение значения w от ожидаемого значения $w = 1,000$ обусловлено только лишь случайными ошибками. Однако из отношения $\frac{w-1}{S_w}$ (при 4 степенях свободы) следует, что вероятность такого допущения не превышает 0,001. Из этого вытекает, что, новидимому изме-

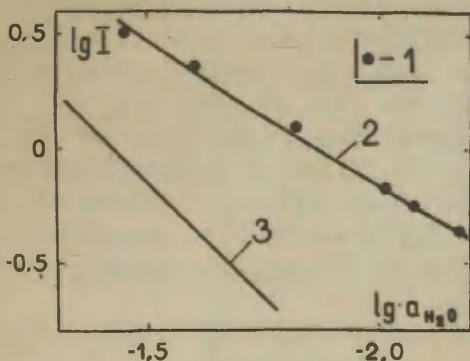


Рис. 3. Индикаторное отношение I (7) ацетона в водных растворах хлорной кислоты:

- 1 - получено в настоящей работе (см. табл. I);
- 2 - вычислено по уравнению (10);
- 3 - вычислено по данным работы II.

нения $I_{\text{ср}}$ не описываются только лишь уравнением (I). Значение $w > 1$ указывает на несколько большее, чем единица среднее число молекул воды, участвующих в реакции дегидратации (см. схему (I), (2)). Поэтому разумно допустить, что изменения $I_{\text{ср}}$ обусловлены параллельным протеканием реакции (I) и (2). Следует отметить, что аналогичная картина наблюдалась в случае протонизации ацетона в водной серной кислоте¹⁰.

Тогда

$$1 = \frac{[S \dots H^+ \cdot nH_2O] + [S \dots H^+ \cdot 2nH_2O]}{[SH^+]} = K_{h1} a_{H_2O}^{n+1} K_{h2} a_{H_2O}^{2n} \quad (9)$$

методом наименьших квадратов получено (с учетом средних квадратических ошибок значений $I_{\text{ср}}$ - см. табл. I) $K_{h1} \pm S_{K_{h1}} = 59 \pm 3$ и $K_{h2} \pm S_{K_{h2}} = 1085 \pm 191$. Значения $I_{\text{ср}}$, вычисленные по уравнению

$$I_{\text{ср}} = 59 a_{H_2O}^{n+1} + 1085 a_{H_2O}^{2n+1} \quad (10)$$

хорошо совпадают со соответствующими значениями $I_{\text{ср}}$, приведенными в табл. I. (см. рис. 3). Из рис. 3 видно и то, что значения $I_{\text{ср}}$, полученные в настоящей работе, существенно отличаются от аналогичных данных, опубликованных в работе^{II}. В этом нет ничего удивительного, так как в цитируемой работе^{II} все измерения проводились на "ползящем" максимуме ($\lambda = 240 \pm 280$ нм, см. выше), и кроме того, для элиминирования т.н. "эффектов среды" использовался мало обоснованный прием²⁰.

В водных растворах серной кислоты равновесная протонизация ацетона описывается схемой (I), (2) с константами равновесия $K_{h1} \pm S_{K_{h1}} = 126 \pm 10$ и $K_{h2} \pm S_{K_{h2}} = 2270 \pm 330$. Сопоставляя эти значения со соответствующими значениями из настоящей работы, можно вычислить отношения

$$\frac{K_{h1} H_2SO_4}{K_{h1} HClO_4} = \frac{\left(\frac{f_{S \dots H^+ \cdot nH_2O}}{f_{SH^+}} \right)_{HClO_4}}{\left(\frac{f_{S \dots H^+ \cdot nH_2O}}{f_{SH^+}} \right)_{H_2SO_4}} = 2,14 \pm 0,20 \quad (11)$$

$$\frac{K_{h2} \text{ H}_2\text{SO}_4}{K_{h2} \text{ HClO}_4} = \frac{\left(\frac{f_{S...H^+ \cdot 2H_2O}}{f_{SH^+}} \right)_{\text{HClO}_4}}{\left(\frac{f_{S...H^+ \cdot 2H_2O}}{f_{SH^+}} \right)_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = 2,09 \pm 0,48 \quad (12)$$

Итак, оказывается, что в случае ацетона численные значения отношений (II), (I2) существенно отличаются от единицы. Поэтому в общем случае не следует ожидать, что экспериментально определяемая $K_{h(n)}$ равняется соответствующей термодинамической величине $K_{h(n)}^\circ$ (см. (5), (6)).

Л и т е р а т у р а

1. H.J.Campbell, J.T.Edward, Can. J. Chem., 38, 2109, (1960).
- 2; S.Nagakura, A.Minegishi, K.Stanfield, J. Am. Chem. Soc., 79, 1033, (1957).
3. C.F.Wells, Trans. Faraday Soc., 63, № 529, 147, (1967).
4. Д.Халдна, Х.Куура, Этот журнал, 3, № 2(8), 187, (1966).
5. Д.Л.Халдна, Р.К.Пюсс, Е. физ. химии, 38, 2807, (1964).
6. Д.Л.Халдна, Х.Э.Лаанесте, Это журнал, 3, № I(7), 143, (1966).
7. Х.И.Куура, М.Лаанмаа, Л.Э.И.Эррелине, Д.Л.Халдна, Этот журнал, 4, № I(II), 142, (1967).
8. W.Gordy, S.Stanford, J. Chem. Phys., 8, 175, (1940).
9. N.C.Deno, M.J.Wisotsky, J. Am. Chem. Soc., 85, 1735, (1963).
10. Э.Р.Соонике, Д.Л.Халдна, Этот журнал, 6, № 4(22), 1133, (1969).
- II. Д.Л.Халдна, Х.И.Куура, Этот журнал, 4, № I(II), 205, (1967).
- I2. А.К.Бабко, И.В.Пятницкий, Количественный анализ, Госхимиздат, Москва, 491, (1956).
- I3. Л.Э.И.Эррелине, Т.К.Родима, Д.Л.Халдна, Этот журнал, 5, № 2(20), 419, (1968).

14. М.Э.-Э.Тамме, Х.И.Куура, Ю.Л.Халдна, В.А.Палым, Этот журнал, 4, № 4(14), 912, (1967).
15. Дж. Робертс, М.Касерио, Основы органической химии, Изд. "Мир", I, 47, (1968).
16. Н.Н.Perkampus, Angew. Chemie, 80, 613, (1968).
17. М.И.Винник, Успехи химии, 35, 1922, (1966).
18. Н.Wai, K.Yates, Can. J. Chem. 47, 2326, (1969).
19. J.N.Brønsted, Rec. Trav. Chim. 42, 718, (1923).
20. Ю.Л.Халдна, Этот журнал, I, № 2, 180, (1964).

A Study of the Basicity of Acetone in
Aqueous Perchloric Acid

E.Urbas, U.Haldna

Chemistry Department, Tartu State Uni-
versity, Tartu, Estonian S.S.R.

Received November 10, 1970

S u m m a r y

Ultraviolet absorption spectra of acetone in perchloric acid - water mixtures have been measured in the interval of wave lengths 194 - 210 nm (see Figs. 1 and 2 in the Russian text). The ionization ratio I (7) of acetone shows $d \log I / dH_0 = 0.56$, but correlates well by $I = 59a_{H_2O}^+ + 1085a_{H_2O}^2$. This result is consistent with the interpretation of protonation of acetone according to Eqs. (1) and (2).

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ. ГАММЕТОВСКИЕ ИНДИКАТОРЫ, ТРИФЕНИЛКАРБИНОЛ И АЗУЛЕН

Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, Т.А.Стауб.

Тартуский государственный университет, лаборатория химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 12 ноября 1970 г.

Определены зависимости коэффициента активности не-протонизованной формы семи замещенных анилинов, трифенилкарбинола и азулена от состава системы вода-хлорная кислота (при темп. 25°C). Полученные данные указывают на образование комплексов, состоящих из непротонизованной формы гамметтовского индикатора ($\sigma pK_a -1,5$) и гидратированного протона. В связи с этим сделан вывод, что в водных растворах хлорной кислоты, содержащих более 20% $HClO_4$ (по массе), функция кислотности Гамметта H_0 не отражает активность протонов, а является лишь некой функцией от активности воды.

В настоящее время существует ряд функций кислотности¹⁻⁷ (H'_0 , H''_0 , H_A , H_I , H_M , H_C), измеренных с индикаторами не имеющих заряда ($z=0$) в непротонизованной форме. Как правило значения этих функций кислотности

$$H = a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} \quad (1)$$

в концентрированных водных растворах сильных кислот не совпадаются. Формально это рассматривается как несоблюдение постулата Гамметта⁸ относительно индикаторов, принадлежащих к разным классам органических соединений:

$$\frac{f_B}{f_{BH^+}} \neq \frac{f_C}{f_{CH^+}} \quad (2)$$

Для изучения физического смысла неравенства (2) необходимо располагаться данными о зависимостях типа $f_B = \varphi$ (кислоты). В связи с этим в настоящей работе определена зависимость коэффициента активности f_B от состава системы вода-хлорная кислота для ряда типичных гамметтовских индикаторов (замещенных нитроанилинов), а также для азулена и трифенилкарбинола (аналогичные данные для системы вода-серная кислота можно найти в работах^{3,9-11}).

Экспериментальная часть

Реактивы: Продажные продукты 2-нитроанилина, 2,6-дихлор-4-нитроанилина, 2,4-динитроанилина очищались двухкратной перекристаллизацией из этилового спирта и имели температуры плавления 70,6-71,0, 195,2-195,8 и 179,4-180,4°C соответственно. 4-Хлор-2-нитроанилин, 6-хлор-2-нитроанилин¹² и 6-бром-2,4-динитроанилин синтезировались в нашей лаборатории. 6-Хлор-2-нитроанилин очищался перекристаллизацией из этилового спирта, затем перегонялся при 80°C (1 мм ртут.) после чего имел темп. пл. 73,1-73,6°C. 4-Хлор-2-нитроанилин перекристаллизовался из н.-гексана, а 6-бром-2,4-динитроанилин из смеси этилового спирта с водой; полученные препараты имели темп. пл. 116,6-117,1 и 152,3-152,6°C соответственно. 2,4,6-Тринитроанилин синтезировался по¹³ и после перекристаллизации из ацетона и сублимации при 175°C (2 мм ртут.) имел темп. пл. 192,2-193,0°C.

Трифенилкарбинол перекристаллизовался из смеси бензола и петролейного эфира, затем из этилового спирта и имел темп. пл. 163,0-163,6°C. Азулен перекристаллизовался из этилового спирта, темп. пл. 99,4-99,6°C.

Растворы хлорной кислоты готовились весовым способом исходя из 58% HClO₄ марки "х.ч." и дистиллированной воды.

н.-Гептан очищался по методике, описанной в монографии¹⁴. Собиралась фракция с темп. кип. 97,85°C (742 мм ртутн).

Значения коэффициента активности азулена (f_M) вычислялись из данных по распределению азулена между водными растворами хлорной кислоты и н.-гептаном (см. табл. I)

$$f_M = \frac{D}{D_0} \left(1 + \frac{h_M}{K_{MH^+}} \right) \quad (3)$$

где D_0 и D — коэффициенты распределения ($D = \frac{C_{орг.}}{C_{вод.}}$) азулена между н.-гептаном и водой и между н.-гептаном и водными растворами хлорной кислоты соответственно, h_M — кислотность среды по H_M шкале⁷, K_{MH^+} — константа основности данного основания по H_M шкале⁷. Опыты по распределению азулена между двумя жидкими фазами проводились в аппаратуре, описанной в работе¹⁵. Температура экспериментов была 25±0,2°C. Азулен вводился с органической фазой. Концентрация азулена в этой фазе выбиралась так, что в ходе эксперимента она практически не изменялась

($C_{орг.} = 2,837 \cdot 10^{-3} M$). Время перемешивания двух фаз было не менее 50 минут. Фазы разделялись центрифугированием на центрифуге ЦЛН-2 в течение 15 мин. Концентрация азулена в водной фазе определялась спектрофотометрическим методом, используя предварительно

измеренные значения молярного коэффициента погашения. Коэффициенты активности всех остальных изученных оснований вычислялись из данных о растворимости:

$$f_{B(OH)} = \frac{S_a}{S} \left(1 + \frac{h \cdot (R)}{K_{BH^+}(R^+)} \right), \quad (4)$$

Таблица I

Коэффициенты распределения (D) азулена между н.-гептаном и водными растворами хлорной кислоты, и коэффициент активности азулена по (3) при темп. 25°C

$\% HClO_4$	D	$\log f_M$
H_2O	$8,11 \cdot 10^2$	0
4,99	9,34	+0,063
10,0	9,07	+0,083
13,0	7,34	+0,027
15,0	5,77	-0,034
17,0	4,42	-0,081
20,0	2,98	-0,120
25,0	1,73	-0,008

Таблица 2

Растворимость некоторых гамметтовских индикаторов и трифенил-карбинола (в моль·10⁻³/литр) и их коэффициенты активности по (4) в водных растворах хлорной кислоты при темп. 25°С.

% НСlO ₄	Раство- римость	log f _B	Раство- римость	log f _B	Раство- римость	log f _B
1	2	3	4	5	6	7
	2-нитроанилин		6-хлор-2-нитро- анилин		4-хлор-2-нитро- анилин	
H ₂ O	9,03	0	1,31	0	0,949	0
4,99	16,90	-0,103	1,72	-0,120	1,30	-0,098
9,98	26,45	-0,140	2,42	-0,268	2,06	-0,248
14,94	62,2	-0,316	-	-	-	-
15,00	-	-	3,25	-0,395	2,40	-0,230
20,0	106,0	-0,306	3,97	-0,482	4,10	-0,412
25,0	-	-	4,95	-0,578	10,1	-0,614
30,0	-	-	6,64	-0,645	16,5	-0,605
35,0	-	-	9,81	-0,746	50	-0,786
43,0	-	-	25,9	-0,852	-	-
	2,4-динитро- анилин		2,4,6-тринитро- анилин		6-бром-2,4-ди- нитроанилин	
H ₂ O	0,419	0	0,14	0	0,122	0
4,99	0,688	-0,216	-	-	-	-
10,00	1,14	-0,434	0,662	-0,675	0,361	-0,472
14,94	1,67	-0,600	-	-	-	-
20,0	-	-	1,735	-1,094	0,775	-0,803
20,1	2,34	-0,746	-	-	-	-
25,0	2,60	-0,792	-	-	-	-
30,0	3,96	-0,933	3,80	-1,434	1,541	-1,103
34,0	4,35	-1,017	-	-	-	-
43,0	-	-	10,49	-1,874	3,715	-1,484
45,0	9,49	-1,337	-	-	-	-
52,0	18,0	-1,501	20,1	-2,158	6,14	-1,708
58,0	-	-	34,5	-2,392	9,38	-1,878
60,0	169,1	-1,592	-	-	-	-

1	2	3	4	5
	2,6-дихлор-4- -нитроанилин		трифенилкарбинол	
H ₂ O	0,034	0	$1,53 \cdot 10^{-2}$	0
4,99	0,052	-0,187	$1,62 \cdot 10^{-2}$	-0,024
9,98	0,085	-0,400	$1,74 \cdot 10^{-2}$	-0,055
14,94	0,122	-0,542	$2,18 \cdot 10^{-2}$	-0,154
20,0	-	-	$2,74 \cdot 10^{-2}$	-0,254
20,1	0,138	-0,598	-	-
25,0	0,172	-0,694	$2,62 \cdot 10^{-2}$	-0,214
30,0	0,237	-0,822	-	-
34,0	-	-	$3,11 \cdot 10^{-2}$	-0,308
45,0	0,532	-1,012	$3,10 \cdot 10^{-2}$	-0,277

где S_0 и S — растворимость исследуемого основания в воде и в водной хлорной кислоте соответственно, $h_0(R)$ — кислотность среды по H_0^3 (или H_R^2) шкале, $K_{BH^+}(R)$ — константа основности по H_0 (H_R) шкале. Приготовление насыщенных растворов исследованных оснований в растворах хлорной кислоты осуществлялось при помощи вышеупомянутой аппаратуры¹⁵. Время перемешивания было около 1 часа. Концентрации исследуемых соединений в насыщенных растворах определялись спектрофотометрическим методом, используя при этом предварительно измеренные значения молярного коэффициента погашения соответствующих оснований в водных растворах хлорной кислоты. Насыщенные растворы при этом предварительно центрифугировались на центрифуге ЦЛН-2 в течении 15 минут.

Концентрации соответствующих соединений вычислялись при двух длинах волн, соответствующих двум максимумам поглощения (в случае трифенилкарбинола только при $\lambda = 210$ нм). Из полученных значений растворимости вычислялось арифметическое среднее. Расхождения в численных значениях растворимости, вычисленные при разных длинах волн доходили до $\pm 4\%$. Данные о растворимости и коэффициенты активности (4) соответствующих соединений приведены в таблице 2.

Обсуждение результатов

Зависимость $\log f_B$ гамметтовских индикаторов от состава системы $H_2O-HClO_4$ показана на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1 и 2, с увеличением концентрации хлорной кислоты значения $\log f_B$ всех изученных гамметтовских индикаторов резко уменьшаются. И происходит это задолго до достижения кислотности среды, при которой соответствующий индикатор практически полностью протонизируется. Легко заметить, что отмеченное уменьшение значений f_B с ростом концентрации кислоты явно зависит от основности соответствующих индикаторов: чем меньше основность рассматриваемого индикатора, тем больше зависит его коэффициент активности (f_B) от концентрации хлорной кислоты (см. рис. 1 и 2).

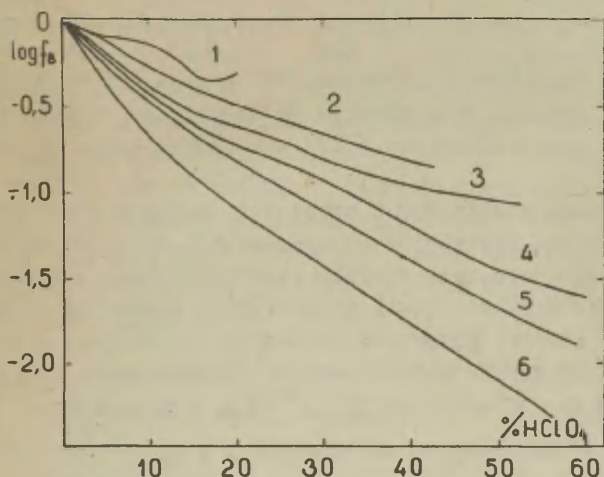


Рис. 1. Зависимость коэффициентов активности некоторых гамметтовских индикаторов от состава системы вода-хлорная кислота: 1 — 2-нитроанилин; 2 — 6-хлор-2-нитроанилин; 3 — 2,6-дихлор-4-нитроанилин; 4 — 2,4-динитроанилин; 5 — 6-бром-2,4-динитроанилин; 6 — 2,4,6-тринитроанилин.

Принципиально такая же зависимость значений $\log f_B$ гамметтовских индикаторов от среды установлена и для системы $H_2O-H_2SO_4$ ^{3,9,10}. Разница только в том, что при одинаковых значениях H_0 , уменьшение $\log f_B$ соответствующих индикаторов в системе $H_2O-H_2SO_4$ проявляется менее резко, чем в системе $H_2O-HClO_4$.

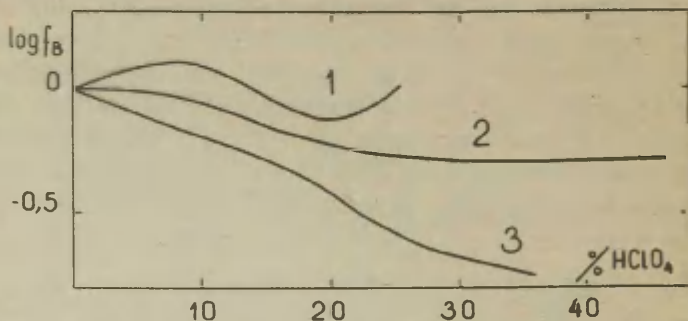
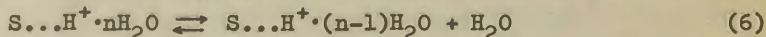
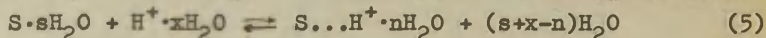
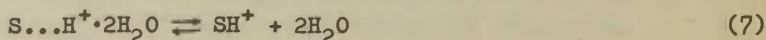


Рис. 2. Зависимость коэффициента активности от состава системы вода-хлорная кислота для азулена (1), трифенилкарбинола (2) и 4-хлор-2-нитроанилина (3).

Отмеченное сходство в поведении коэффициентов активности гамметтовских индикаторов в системах $H_2O-H_2SO_4$ и $H_2O-HClO_4$ наводит на мысль, что причины этого явления в упомянутых системах одни и те же. Так в работах^{4,17} выдвинута гипотеза, согласно которой поведение гамметтовских индикаторов с $pK_a < -3$ в водных растворах серной кислоты описывается уравнениями



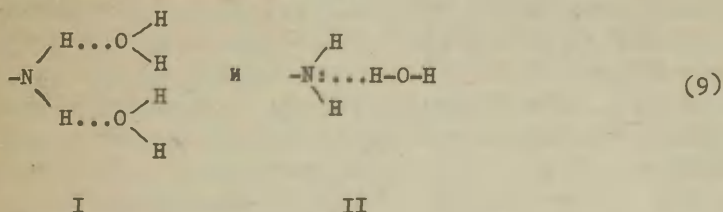
.....



При этом допускалось, что равновесие (5) сдвинуто практически полностью вправо уже при концентрациях серной кислоты около 25%. Дегидратация комплексов $S \dots H^+ \cdot nH_2O$ в более концентрированных растворах кислоты (6), (7), (8) рассматривалась как

результат уменьшения активности воды в этих условиях. В связи с этим в работах ^{4,17} было высказано мнение, что шкала кислотности H_0 в области примерно до 25% H_2SO_4 определяется как активностью протонов так и гидратационными эффектами. В более концентрированных растворах серной кислоты, где шкала H_0 устанавливалась с помощью индикаторов, имеющих $pK_a < -3$, шкала H_0 уже не отражает изменений активности протонов, и является лишь некоторой функцией от активности воды в системе $H_2O-H_2SO_4$.

Чтобы объяснить комплексообразование (5), в работах ^{4,17} допускалось, что гамметтовские индикаторы с $pK_a < -3$ ведут себя в водной серной кислоте в первом приближении как нитросоединения. Т.е., предполагалось, что главную ответственность за образование водородных связей со средой несут нитрогруппы соответствующих нитроанилинов (с $pK_a < -3$). Однако, нам кажется, что эта последняя точка зрения требует пересмотра, так как данные о растворимости ароматических аминов и нитросоединений в воде подсказывают несколько иной путь для объяснения комплексообразования (5). Из табл. 3 видно, что в случае замены в ароматическом соединении нитрогруппы аминогруппой, растворимость соответствующего соединения возрастает. Это указывает на образование водородных связей между аминогруппой и средой. Образование водородных связей в данном случае может осуществляться двумя путями:



Из таблиц 2 и 3 видно, что введением в бензольное кольцо анилина электроотрицательных заместителей (NO_2, Cl) растворимость соответствующих соединений в воде уменьшается. Отсюда вытекает возможность различать, какой тип гидратации (I), (II), ароматических аминов в воде является преобладающим. Введенный

Таблица 3

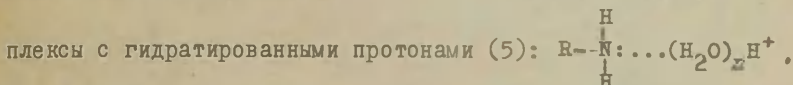
Растворимость (S) в воде некоторых ароматических соединений, содержащих нитро- и аминогруппы¹⁸

№	Соединение	S моль литр	№	Соединение	S моль литр
1	нитробензол	$1,5 \cdot 10^{-2}$	8	м-фенилендиамин	$320 \cdot 10^{-2}$
2	о-динитробензол	$0,06 \cdot 10^{-2}$	9	п-фенилендиамин	$35 \cdot 10^{-2}$
3	м-динитробензол	$0,3 \cdot 10^{-2}$	10	о-нитроанилин	$0,9 \cdot 10^{-2}$
4	п-динитробензол	$\sim 0,1 \cdot 10^{-2}$	11	м-нитроанилин	$0,64 \cdot 10^{-2}$
5	2,4-динитро - хлорбензол	$0,17 \cdot 10^{-2}$	12	п-нитроанилин	$0,60 \cdot 10^{-2}$
6	анилин	$35 \cdot 10^{-2}$	13	2,4-динитро- анилин	$0,04 \cdot 10^{-2}$
7	о-фенилендиамин	$37 \cdot 10^{-2}$	14	2,4,6-тринитро- анилин	$0,014 \cdot 10^{-2}$

электроотрицательный заместитель увеличивает кислотность водородных атомов аминогруппы, и, наряду с этим, уменьшает электронодонорные свойства атома азота аминогруппы. Следовательно, если превалирующим является схема (9, I), то растворимость соединения, получаемого в результате введения в ядро анилина электроотрицательной группы, должна быть больше, чем у исходного соединения. Поскольку это не согласуется с экспериментальными фактами (см. табл. 2, 3), то схему (9, I) нельзя считать доминирующим. И наоборот, если превалирующим является схема (9, II), то растворимость соединения, получаемого в результате введения в бензольное ядро анилина электроотрицательных групп, должна быть меньше, чем у исходного соединения (так как уменьшается электронодонорная способность атома азота аминогруппы). Это хорошо согласуется с фактами (см. табл. 2 и 3). Следовательно, в случае гамметтовских индикаторов (нитроанилинов) нельзя пренебречь специфической гидратацией аминогруппы, которая осуществляется, главным образом, по схеме (9, II).

Рассмотрим теперь, чем можно объяснить отмеченную выше

зависимость производной $\frac{d \lg f_B}{d(\% \text{HClO}_4)}$ от основности рассматриваемых оснований. Для этого следует иметь в виду, что у слабых оснований свободная пара электронов на атоме азота аминогруппы весьма мало доступна как для образования ковалентной связи с протоном (т.е. для протонизации) так и для образования водородной связи (т.е. для гидратации). По мере прибавления к воде сильной кислоты растет активность ионов гидроксония. В результате этого рассматриваемое слабое основание начинается гидратироваться (больше, чем в воде), образуя ком-



Это в свою очередь ведет к относительно большому росту растворимости (следует иметь в виду, что в воде такие соединения растворяются весьма мало), что и является непосредственной причиной крутого спада зависимости $f_B = \varphi(\% \text{HClO}_4)$ (см. рис. 1 и 2).

Наряду с вышеизложенным можно допустить, что на рассматриваемые значения f_B окажут некоторое влияние и эффекты специфической сольватации нитрогруппы^{19,23}. По-видимому, значение этого фактора увеличивается по мере роста концентрации кислоты²³.

Из вышеизложенного вытекает и весьма важный вывод относительно функции кислотности Гамметта $\text{H}_0^{1,2,8}$. Если принять, как это сделано выше, что в водных растворах хлорной кислоты, содержащих более 15+20% HClO_4 (по массе), т.н. непротонизованная форма гамметтовских индикаторов представляет собой главным образом комплекс с гидратированным протоном, то протонизация этих соединений описывается в первом приближении уравнениями (6), (7), (8). Следовательно, в растворах, содержащих более 15+20% HClO_4 (по массе), функция кислотности Гамметта H_0 практически не отражает активность протонов, а является лишь некой функцией от активности воды. Последняя точка зрения подтверждается и приближенно одинаковой зависимостью H_0' от $a_{\text{H}_2\text{O}}$ для водных растворов сильных кислот^{3,24,25,26}.

Интересно отметить, что для любого гамметтовского индикатора зависимости $f_B = f(a_{H_2O})$ в системах $H_2O-H_2SO_4$ и $H_2O-HClO_4$ не совпадают (см. рис. 3+6; принципиально такая же картина наблюдается и в случае азулена^{II}, трифенилкарбинола^{II}, 2-нитроанилина¹⁰, 4-хлор-2-нитроанилина¹⁰, метилбензоата²⁷, метилмезитоата²⁷ и хлорид-иона²⁸). Из рис. 3+6 видно, что

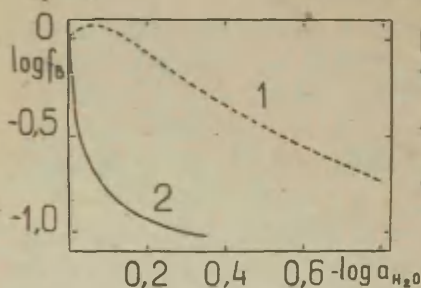


Рис. 3.

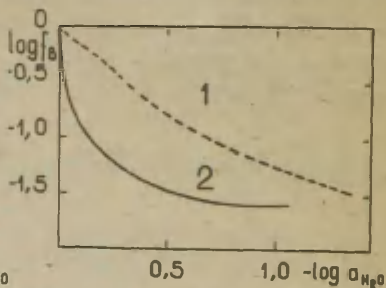


Рис. 4.

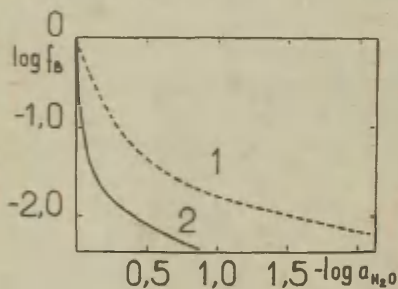


Рис. 5.

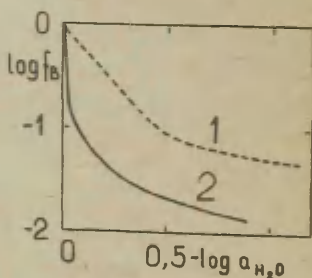


Рис. 6.

Рис. 3, 4, 5 и 6. Зависимость коэффициента активности гамметтовских индикаторов от активности воды^{16,29} в системах $H_2O-H_2SO_4$ ^{9,10} (1) и $H_2O-HClO_4$ (2)
 рис. 3 - 2,6-дихлор-4-нитроанилин
 рис. 4 - 2,4-динитроанилин
 рис. 5 - 2,4,6-тринитроанилин
 рис. 6 - 6-бром-2,4-динитроанилин

при $a_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const.}$ значения f_{B} гамметтовских индикаторов в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ больше, чем в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$. Чтобы объяснить это, вспомним, что химическая энергия гидратации иона SO_4^{2-} несколько раз превышает соответствующую величину для иона ClO_4^- ³⁰ (и плотность заряда на ионе SO_4^{2-} значительно больше, чем на ClO_4^- ²⁷). Поэтому следует ожидать, что в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ эффект высаливания неэлектролита проявляется более ярко, чем в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$ ³¹.

Вычисленные из наших экспериментальных данных (см. выше) значения f для трифенилкарбинола и азулена в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$ также несколько меньше, чем аналогичные значения в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ ¹¹. Это тоже указывает на вышеупомянутый эффект высаливания в водных растворах серной кислоты. Поскольку значения f_{M} для азулена весьма близки к единице (см. рис. 2), то можно сказать, что азулен не образует комплексов с гидратированными протонами в водных растворах хлорной кислоты. Что же касается трифенилкарбинола (см. рис. 2), то у этого соединения наблюдается некоторая (небольшая) тенденция к уменьшению значений f_{ROH} по мере роста концентрации хлорной кислоты. По-видимому, это указывает на специфическую гидратацию этого соединения в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$. Это было бы весьма закономерно, поскольку молекула трифенилкарбинола содержит гидроксильную группу, способную к участию в комплексообразовании (5) ^{4,32}. На это обстоятельство обратили внимание уже Лонг и Шульзе ³³.

Л и т е р а т у р а

1. M.A.Paul, F.A.Long, Chem. Rev., 57, 1, (1957).
2. N.C.Deno, in Survey of Progress in Chemistry, Academic Press, New York, 2, 155, (1964).
3. М.И.Винник, Усп. химии, 35, 1922, (1966).
4. Д.Л.Халдна, Этот журнал, 5, вып. 2(16), 489, (1968).
5. Т.К.Родима, Д.Л.Халдна, Э.Варьенд, Этот журнал, 5, вып. 2(16), 466, (1968).

6. M.T.Reagan, J. Am. Chem. Soc., 91, 5506, (1969).
7. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, Этот журнал, 7, вып. 2(24), 391, (1970).
8. L.P.Hammett, A.J.Deyrup, J. Am. Chem. Soc., 54, 2721, (1932).
9. R.H.Boyd, J. Am. Chem. Soc., 85, 1335, (1963).
10. Ю.Л.Халдна, Х.Э.Лаанесте, Этот журнал, 3, вып. I(7), 143, (1966).
11. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, Э.Варьенд, Э.Соонике, Этот журнал, 6, вып. 2(20), 527 (1969).
12. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Ж. общ. химии, 34, 3694, (1964).
13. E.Y.Spencer, G.F.Wright, Canad. J. Res., Sect. B, 24, 204 (1946); C.A. 41, 723, (1947).
14. А.Вайсбергер, Э.Поскауер, Дж. Риддик, Э.Тупс, Органические растворители, Изд. И.Л., Москва, 279, (1958).
15. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, Этот журнал, 4, вып. I(11), 125, (1967).
16. R.Naase, K.-H.Dücker, H.A.Küppers, Ber. Bunsengesell. Phys. Chem., 69, 97, (1965).
17. Ю.Л.Халдна, Т.К.Родима, Этот журнал, 3, вып. 2(8), 169, (1966).
18. Справочник химика, т. 2, Изд. "Химия", Москва, Ленинград (1964).
19. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Х.Э.Лаанесте, Р.К.Пюсс, Ж.Ф.Х., 37, 863, (1964).
20. Ю.Л.Халдна, Р.К.Пюсс, Ж.Ф.Х., 38, 2807, (1964).
21. Ю.Л.Халдна, Р.К.Пюсс, Х.И.Куура, Этот журнал, 2, вып. 4, 91, (1965).
22. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, Этот журнал, 4, вып. I(11), 181, (1967).
23. E.Högfeltdt, L.Leifer, Arkiv Kemi., 21, N° 25, 285, (1963).
24. E.M.Arnett, G.W.Mach, J. Am. Chem. Soc., 88, 1177, (1966).
25. D.H.McDaniel, L.H.Steinert, J. Am. Chem. Soc., 88, 4826, (1966).
26. E.Högfeltdt, Acta Chem. Scand. 14, 1627, (1960).
27. C.A.Bunton, J.H.Crabtree, L.Robinson, J. Am. Chem. Soc., 90, 1258, (1968).

28. R.J.Hirko, R.H.Boyd, J. Phys. Chem., 73, 1990, (1969).
29. W.F.Qiaque, E.W.Hornung, J.E.Kunzler, T.R.Rubin,
J. Am. Chem. Soc., 82, 62, (1960).
30. К.П.Мищенко, Г.М.Полторацкий, Вопросы термодинамики и
строения водных и неводных растворов электролитов, Изд.
"Химия", Ленинград, 72, (1968).
31. В.Ф.Сергеева, Усп. хим. 34, 717, (1964).
32. Ю.Л.Халдна, Этот журнал, I, № I, 184, (1964).
33. F.A.Long, J.Schulze, J. Am. Chem. Soc., 86, 327, (1964).

Activity Coefficients of Some Weak Bases
in Aqueous Perchloric Acids. The Hammett
Indicators, Azulene, and Triphenylcarbi-
nol

T.Rodima, U.Haldna, T.Staub

Chemistry Department, Tartu State Univer-
sity, Tartu, Estonian S.S.R.

Received November 12, 1970

S u m m a r y

The solubilities of 7 Hammett indicators and triphenylcarbinol in aqueous perchloric acids have been measured at 25°C. The distribution ratios of azulene between n-hexane and perchloric acid - water mixtures have been determined at 25°C. The obtained solubility and distribution data have been used to calculate the activity coefficient f_B values for non-protonated weak bases B listed above (see Figs. 1 and 2 in the Russian text).

As it is apparent from Figs. 1 and 2, the f_B values of typical Hammett indicators with pK_a 's < -1.5 decrease sharply with an increase in the concentration of $HClO_4$.

This is explained as the result of the formation of complexes of the type $B...(H_2O).H^+$. From the suggested viewpoint the numerical values of the acidity function H_0 depend on the activity of protons (a_{H^+}) and on hydration effects only up to 20% $HClO_4$. Equilibrium (5), which depends on the activity of protons (a_{H^+}), is shifted almost completely to the right in more concentrated solutions of perchloric acid where the H_0 scale is determined with the help of indicators having $pK_a < -1.5$. Therefore under these conditions the H_0 scale does not reflect changes in the proton activity but is only some function of the activity of water in the system under question.

К УЧЕТУ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ПРИ СРАВНЕНИИ ФУНКЦИЙ КИСЛОТНОСТИ

Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна

Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР.

Поступило 19 ноября 1970 г.

Рассматривается предложенная Бойдом методика вычисления любой функции кислотности исходя из какой-либо другой функции кислотности и соответствующих коэффициентов активности (для ионов - относительных). Показано, что указанная методика ведет в общем случае к значительным ошибкам, достигающим до шести единиц функции кислотности. В первую очередь указанная неточность обусловлена произвольным выбором модельных соединений, по которым определяется ход зависимости коэффициентов активности от состава среды остальных индикаторов данного ряда.

Синтезирована 4,6,8-триметилазулениевая соль 1,1,2,3,3-пентацианопропеновой кислоты и измерена ее растворимость в водных растворах серной кислоты. Полученные данные использованы при указанных расчетах.

При обсуждении проблем, связанных с функциями кислотности^{1,4}

$$H_z = pK_B - \log \frac{[BH^{z+1}]}{[B^z]} = - \log a_{H^+} \cdot \frac{f_{B^z}}{f_{BH^{z+1}}} \quad (1)$$

весьма существенную роль играют зависимости коэффициентов активности $f_{BH^{z+1}}$ и f_{B^z} от состава среды. Заметим, что

по крайней мере одна из частиц BH^{z+1} и B^z является ионом. Но, к сожалению не существует способов определения коэффициентов активности заряженных частиц^{5,7}. В связи с этим Бойдом⁴ введены т.н. относительные коэффициенты активности катионов

$$f_{BH^+}^{\pm} = \frac{f_{BH^+}}{f_{CT^+}} \quad (2)$$

и анионов

$$f_{A^-}^{\pm} = f_{A^-} \cdot f_{CT^+} \quad (3)$$

где f_{CT^+} — один и тот же катион сравнения, т.е. так называемый стандартный катион CT^+ . Введением общего стандартного иона (CT^+) открывается возможность сопоставить зависимости f_{BH^+} (а также f_{A^-}) разных ионов от состава систем вода — сильная кислота. В принципе, в качестве стандартного иона (CT^+) может служить любой ион. Однако Бойд⁴ предлагает пользоваться в качестве CT^+ катионом тетраэтиламмония (TEA^+), так как последний не имеет функциональных групп, заведомо способных к специфическому взаимодействию с растворителями (к образованию водородных связей со средой склонны органические катионы, обладающие протоном, на котором сосредоточен значительный положительный заряд). Ввиду этого, в работе⁴ высказывается мнение, что f_{TEA^+} остается практически постоянной величиной при любых изменениях состава системы вода — сильная кислота. Это значит, что по Бойду⁴ $f_{TEA^+} \approx 1$ во всех водных растворах сильных кислот.

Растворимость малорастворимой соли ($B_1H^+ \cdot A_p^-$) в данных условиях определяется произведением растворимости

$$L_{1p} = a_{B_1H^+} \cdot a_{A_p^-} = [B_1H^+] [A_p^-] \cdot f_{B_1H^+} \cdot f_{A_p^-} \quad (4)$$

Если растворитель до прибавления к нему соли $B_1H^+ \cdot A_p^-$ не содержал ионов B_1H^+ и A_p^- , то в насыщенном растворе

$$[B_1H^+] = [A_p^-] = S_{1p} \quad (5)$$

(S_{1p} - растворимость соли $B_1H^+ \cdot A_p^-$ в г-моль/литр) следовательно-

$$L_{1p} = S_{1p}^2 f_{B_1H^+} \cdot f_{A_p^-} = S_{1p}^2 \cdot f_{\pm}^2(B_1H^+ \cdot A_p^-) \quad (6)$$

В стандартном состоянии (в бесконечно разбавленном водном растворе)

$$f_{B_1H^+} = f_{A_p^-} = f_{\pm}^2(B_1H^+ \cdot A_p^-) = 1 \quad (7)$$

■

$$L_{1p} = S_{1,p,o}^2 \quad (8)$$

где $S_{1,p,o}$ - растворимость соли $B_1H^+ \cdot A_p^-$ в стандартном состоянии (г-моль/литр).

Подставив вместо L_{1p} в уравнение (6) выражение (8), получается

$$S_{1,p,o}^2 = S_{1,p}^2 \cdot f_{B_1H^+} \cdot f_{A_p^-} \quad (9)$$

откуда

$$f_{B_1H^+} \cdot f_{A_p^-} = f_{\pm}^2(B_1H^+ \cdot A_p^-) = \left(\frac{S_{1,p,o}}{S_{1,p}} \right)^2 \quad (10)$$

Для соли тетраэтиламмония ($TEA^+ \cdot A_p^-$) получается аналогичное выражение

$$f_{TEA^+} \cdot f_{A_p^-} = f_{\pm}^2(TEA^+ \cdot A_p^-) = \left(\frac{S_{TEA^+,p,o}}{S_{TEA^+,p}} \right)^2 \quad (11)$$

где $S_{TEA^+,p,o}$ и $S_{TEA^+,p}$ - растворимости соли $TEA^+ \cdot A_p^-$ в стандартном состоянии и в любом нестандартном растворителе соответственно.

Следует отметить, что согласно уравнению (3):

$$f_{TEA^+} \cdot f_{A_p^-} = f_{A_p^-}^{\pm} \quad (12)$$

Разделив теперь (IO) на (II) получим

$$f_{B_1H^+}^{\pm} = \frac{f_{B_1H^+} \cdot f_{A_P^-}}{f_{TEA^+} \cdot f_{A_P^-}} = \frac{f_{\pm}^2(B_1H^+ \cdot A_P^-)}{f_{\pm}^2(TEA^+ \cdot A_P^-)} = \frac{f_{B_1H^+}}{f_{TEA^+}} \quad (13)$$

Бойд⁴ предложил пользоваться в качестве общего аниона A^- ионом 1,1,2,3,3-пентацианопропена (PCP^-)

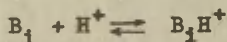


так как этот ион (I4) не способен к присоединению протона даже в 85 % H_2SO_4 . Кроме того, этот анион образует достаточно мало растворимые в водных растворах кислот соли с органическими катионами. Для соли $B_1H^+ \cdot PCP^-$ уравнение (I3) запишется в виде

$$\log f_{B_1H^+}^{\pm} = \log \frac{f_{B_1H^+}}{f_{TEA^+}} = 2[\log f_{\pm}(B_1H^+ \cdot PCP^-) - \log f_{\pm}(TEA^+ \cdot PCP^-)] \quad (15)$$

При измерении кислотности водных растворов сильных кислот методом функции кислотности, стандартным состоянием служит бесконечно разбавленный водный раствор кислоты. Поэтому входящие в (I) коэффициенты активности f_{Bz} и $f_{BH^+ + I}$ также должны основываться на том же стандартном состоянии. Отсюда вытекает требование, что соединение B_1 (I5) должно быть достаточно сильным основанием ($pK_{a_{B_1}} > 0$). Если это требование

не выполняется, то в разбавленных водных растворах кислоты равновесие



сдвигается влево и $[B_1H^+] \neq [PCP^-]$. Конечно, это обстоятельство может быть учтено, определяя концентрации $[B_1H^+]$ и $[PCP^-]$ по отдельности. Однако достаточно точное определение значения $[B_1H^+]$ возможно лишь в растворах, где $[B_1H^+] / [B_1] > 0,1$. Таким образом, для слабого основания B_1

значение произведения $[B_1H^+][PCP^-]$ не удается определить в условиях, достаточно близких к стандартным (бесконечно разбавленный водный раствор). Следовательно, имея в виду ряд индикаторов, использованных для измерения какой-либо функции кислотности $H_{z=0}$, можно определить зависимость $f_{B_1H^+} = \varphi (\% \text{кислоты})$ только для первого из них - наиболее сильного основания в данном ряду.

Для ряда однотипных индикаторов $HA_p, HA_q \dots HA_t$ удастся, по аналогичным причинам, определить лишь $f_{A_t^-} = \varphi (\% \text{кислоты})$, где HA_t - наиболее сильная кислота в ряду $HA_p, HA_q \dots HA_t$.

Индикатор $B_1(HA_t)$ рассматривается Бойдом⁴ в качестве модели. При этом допускается, что измеренная с помощью модели зависимость $f_{B_1H^+(A_t^-)} = \varphi (\% \text{кислоты})$ применима ко всем остальным индикаторам данного ряда.

Проблема о подборе модели может возникнуть и в случае рассмотрения влияния коэффициента активности неионизованной формы $f_{B_1, j \dots n} (f_{HA_{p, q \dots t}})$ на $H_{z=0} (H_{z=-1}) (1)$.

Здесь возможны два подхода. Первый из них заключается в построении шкалы кислотности $-\log a_{H^+}/f_{B_1, j \dots n} H^+$

$(-\log a_{H^+} \cdot f_{A_{p, q \dots t}^-})$ с использованием индивидуальных зависимостей $f_{B_1, j \dots n} = \varphi (\% \text{кислоты})$ ($f_{HA_{p, q \dots t}} = \varphi (\% \text{кислоты})$)

рассматриваемых индикаторов¹³. Ясно, что в этом случае вообще не приходится говорить о моделировании. Однако в работе Бойда⁴ осуществлен иной подход к учету влияния $f_{B_1, j \dots n}$

$(f_{HA_{p, q \dots t}})$ на $H_{z=0} (H_{z=-1}) (1)$. Последний состоит в том,

что (как и в случае ионов) весь рассматриваемый ряд индикаторов $B_1, B_j \dots B_n (HA_p, HA_q \dots HA_t)$ характеризуется единой, общей для всех $B_1, B_j \dots B_n (HA_p, HA_q \dots HA_t)$ зависимостью $f_{B(HA)} = \varphi (\% \text{кислоты})$ за которую принимается $f_{B_K(HA_T)} = \varphi (\% \text{кислоты})$ какого-то одного индикатора $B_K(HA_T)$ из данного ряда $B_1, B_j \dots B_n (HA_p, HA_q \dots HA_t)$.

При этом B_K должно быть достаточно слабым основанием. В противном случае возникают серьезные осложнения при определении значений f_{B_K} в концентрированных растворах кислоты (в этих условиях сильные основания слишком хорошо растворимы и, кроме того, приходится пользоваться допущением, что их индикаторное отношение $[B_K]/[B_K H^+]$ может быть вычислено по (I), так как прямое экспериментальное определение $[B_K]$ (или $[B_K]/[B_K H^+]$) сильных оснований в концентрированных растворах кислоты не осуществимо).

В случае неионизованной формы HA_T по аналогичным причинам требуется, чтобы анион A_T^- был достаточно сильным основанием.

Из уравнения (I) вытекает, что функций кислотности H_z и H_y связаны друг с другом через коэффициенты активности соответствующих индикаторов (B и C):

$$H_{z(B)} - H_{y(C)} = \log \frac{f_{BH^{z+1}}}{f_{B^z}} - \log \frac{f_{CH^{y+1}}}{f_{C^y}} \quad (16)$$

Подставив отношение (I5) в (I6) получим (для случая $z=y=0$):

$$H_{z(B)} - H_{y(C)} = \log f_C - \log f_B - \log \frac{f_{CH^+}}{f_{BH^+}} \quad (17)$$

Аналогичным путем определяется разность для случая $z=0, y=-1$

$$H_{z(B)} - H_{y(HA)} = \log(f_{BH^+} \cdot f_{A^-}) - \log f_B - \log f_{HA} \quad (18)$$

Все величины, входящие в (I7), (I8) могут быть определены из соответствующего эксперимента. Этим открывается возможность оценить величину ошибки, вносимой в результате моделирования использованного ряда индикаторов двумя представителями из этого ряда (см. выше). Указанная ошибка дается уравнением

$$\Delta(H_{z(B)} - H_{y(C)}) = \{H_{z(B)} - H_{y(C)}\}_{calc.} - \{H_{z(B)} - H_{y(C)}\}_{obs.}$$

где $\{H_{z(B)} - H_{y(C)}\}_{calc.}$ вычисляется по (I7) или же по (I8), а за $\{H_{z(B)} - H_{y(C)}\}_{obs.}$ принимается разность между табличными значениями соответствующих функций кислотности при данной концентрации сильной кислоты. На рис. 1 и 2 приве-

дены зависимости $\Delta(H_z(B), H_y(C))$ для некоторых пар функции кислотности от концентрации серной кислоты.

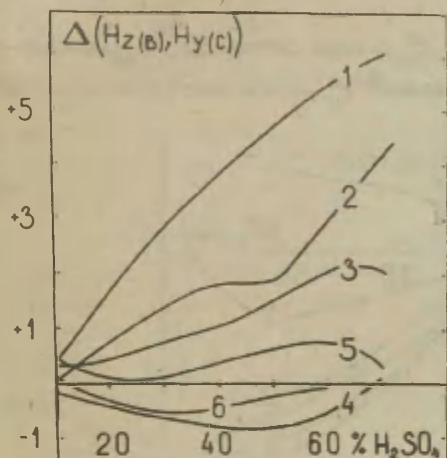


Рис. I.

Сопоставление функций кислотности H_z^9 и $H_M^{10,11-1,2}$; H_z^9 и $H_{-4-3,4}$; H_A^{12} и $H_{-4-5,6}$ на основе уравнения (I9). Разности $(H_z - H_M)_{calc.}$ по (I7), $(H_z - H_{-})_{calc.}$ и $(H_A - H_{-})_{calc.}$ по (I8) определялись по значениям коэффициентов активности следующих модельных индикаторов:

- 1 — f_B -2,4,6-тринитроанилина⁴, f_{BH}^* -иона 4-нитроанилина⁴,
 f_M -1,3-дихлоразулена^{I3}, f_{MH}^{\oplus} -иона 4,6,8-триметилазулена;
- 2 — f_B -2,4-дихлор-6-нитроанилина⁴, f_{BH}^* -иона 3-нитроанилина⁴,
 f_M -I-цианазулена^{I3}, f_{MH}^* -иона 4,6,8-триметилазулена;
- 3 — f_B -2,4,6-тринитроанилина⁴, f_{BH}^* -иона 4-нитроанилина⁴,
 f_{HA} -этилцианоацетата⁴, f_B^{\oplus} -иона бис(трициановинил)амин⁴;
- 4 — f_B -2,4-дихлор-6-нитроанилина⁴, f_{BH}^{\oplus} -иона 3-нитроанилина⁴,
 f_{HA} -4-хлор-N-трициановиниланилина⁴, f_A^{\oplus} -иона пентациано-
 пропена⁴;

5 - f_A - 3,5-динитро-2,4-дихлорбензамида^{I4}, f_{AH}^{\oplus} -иона бензамида^{I4}, f_{HA} -этилцианоацетата⁴, f_A^{\oplus} -иона бис(трициановинил) амина⁴;

6 - f_A - бензамида^{I5}, f_{AH}^{\oplus} -иона бензамида^{I4}, f_{HA} -4-хлор-N-трициановиниланилина⁴, f_A^{\oplus} -иона пентацианопротена⁴;

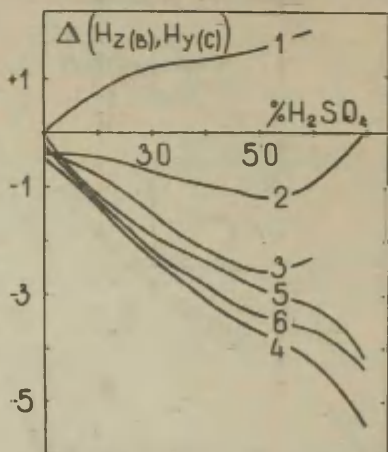


Рис. 2.

Сопоставление функций кислотности H_0^9 и $H_A^{12-1,2}$, $H_M^{10,11}$ и $H_A^{12-3,4}$; $H_M^{10,11}$ и $H_-^{5,6}$ на основе уравнения (I9).

Разности $(H_0 - H_A)_{calc.}$, $(H_M - H_A)_{calc.}$ по (I7) и $(H_M - H_-)_{calc.}$ по (I8) определялись по значениям коэффициентов активности следующих модельных индикаторов:

1 - f_B - 2,4,6-тринитроанилина⁴, f_{BH}^{\oplus} -иона 4-нитроанилина⁴, f_A -бензамида^{I5}, f_{AH}^{\oplus} -иона бензамида^{I4};

2 - f_B - 2,4-дихлор-6-нитроанилина⁴, f_{BH}^{\oplus} -иона 3-нитроанилина⁴, f_A - 3,5-динитро-2,4-дихлорбензамида^{I4}, f_{AH}^{\oplus} -иона бензамида^{I4};

3 - f_M - I-цианоазулена^{I3}, f_{MH}^{\oplus} -иона 4,6,8-триметилазулена^{I4}, f_A -бензамида^{I5}, f_{AH}^{\oplus} - иона бензамида^{I4};

- 4 - f_M - 1,3-дихлоразулена, f_{MH}^{I3} - иона 4,6,8-триметилазулена, f_A - 3,5-динитро-2,4-дихлорбензамида, f_{AH}^{I4} - иона бензамида;
 5 - f_M - 1-цианазулена, f_{MH}^{I3} - 4,6,8-триметилазулена, f_{HA} - этил-
 цианоацетата, f_A - иона бис(трициановинил)амин⁴;
 6 - f_M - 1,3-дихлоразулена, f_{MH}^{I3} - иона 4,6,8-триметилазулена, f_{HA} - 4-хлор-N-трициановиниланилина, f_A^{I4} - иона пентациано-
 пропена⁴.

Как видно из рис. 1 и 2, вычисленные и экспериментальные разности (I9) между рассмотренными функциями кислотности существенно отличаются друг от друга - в зависимости от выбора модельных соединений, по которым принимаются численные значения коэффициентов активности, входящих в (I7), (I8). Следует подчеркнуть, что моделированию подвергались при этом все коэффициенты активности входящие в (I7), (I8) (т.е. как ионизованной, так и неионизованной формы индикаторов). Поэтому можно ставить вопрос: не связаны ли отмеченные расхождения (см. рис. 1 и 2), в первую очередь, моделированием коэффициента активности неионизованной формы индикаторов? Чтобы ответить на этот вопрос, следует обратиться к шкалам кислотности

$$X_{(B)} = -\log a_{H^+} / f_{BH^+} \quad (20)$$

вычисленным по методике, описанной в работе^{I3}. По аналогии с уравнением (I6) мы имеем

$$X_{(B)} - X_{(C)} = \log f_{BH^+} - \log f_{CH^+} \quad (21)$$

Подставив в уравнение (21) вместо f_{BH^+} и f_{CH^+} т.н. относительные коэффициенты активности $f_{BH^+}^{rel}$ и $f_{CH^+}^{rel}$ соответствующих модельных соединений, получим:

$$(X_{(B)} - X_{(C)})_{calc.} = \log f_{BH^+}^{rel} - \log f_{CH^+}^{rel} \quad (22)$$

Теперь можно оценить точность вычисления шкалы кислотности $X_{(B)}$ исходя из $X_{(C)}$, $f_{BH^+}^{rel}$ и $f_{CH^+}^{rel}$. Для этого запишем.

$$\Delta (X_{(B)}, X_{(C)}) = \{X_{(B)} - X_{(C)}\}_{calc.} - \{X_{(B)} - X_{(C)}\}_{obs.} \quad (23)$$

где $\{X_{(B)} - X_{(C)}\}_{calc.}$ вычисляется по (22),

а $\{X_{(B)} - X_{(C)}\}_{obs.}$ получается исходя из табличных значе-

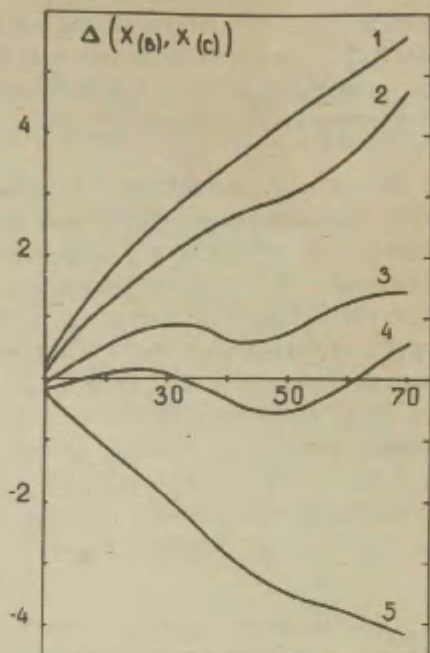


Рис. 3.

Сопоставление шкал кислотности X_o и X_M^{I3} -1,2; X_o и X_A -3,4; X_M и X_A - 5 по (23). Разницы $(X_o - X_M)$, $(X_o - X_A)$ и $(X_M - X_A)$ по (22) определялись по значениям относительных коэффициентов активности следующих протонизованных модельных индикаторов:

- 1 - $f_{BH}^{III} + 4$ -нитроанилина, $f_{MH}^{III} + 4,6,8$ -триметилазулена;
- 2 - $f_{BH}^{III} + 3$ -нитроанилина, $f_{MH}^{III} + 4,6,8$ -триметилазулена;
- 3 - $f_{BH}^{III} + 4$ -нитроанилина, $f_{AH}^{III} +$ бензамида I^4 ;
- 4 - $f_{BH}^{III} + 3$ -нитроанилина, $f_{AH}^{III} +$ бензамида I^4 ;
- 5 - $f_{BH}^{III} + 4,6,8$ -триметилазулена, $f_{AH}^{III} +$ бензамида I^4 .

ний соответствующих шкал кислотности (см. табл. 3). На рис. 3 приведены зависимости $\Delta\{X_{(B)}, X_{(C)}\}$ для некоторых пар шкал кислотности типа (20). Следует отметить, что шкалы кислотности X_O и X_A (соответствующие функциям кислотности H_O и H_A соответственно) вычислены в настоящей работе (см. ниже). Из таблицы 3 видно, что при сравнении шкал кислотности X_O и X_M разница ($X_O - X_M$) близка к нулю в 10-70% H_2SO_4 . Повидимому это указывает на сходное поведение протонизованных форм классических гамметовских индикаторов и замещенных азуленов (использованных для измерения $H_M^{I, II}$) в водной серной кислоте.

Сравнение шкал кислотности, типа X_B (20) по уравнению (23) приведет к существенным ошибкам доходящим до 5 единиц шкалы X (20) (см. рис. 3). Из этого следует, что зависимость $f_{B_1H^+}^{\pm} = \varphi$ (% кислоты) первого индикатора в ряду $B_1, B_j \dots$ B_n в общем случае не пригодна в качестве модели аналогичной зависимости для остальных индикаторов этого ряда.

Резюмируя, следует сказать, что предложенная Бойдом ⁴ методика вычисления одной функции кислотности исходя из какой-либо другой и коэффициентов активности соответствующих модельных индикаторов (см. (I7), (I8)) ведет, в общем случае, к значительным ошибкам (доходящим иногда до 5-6 единиц функции кислотности. При этом многое зависит от (произвольного) выбора модельных соединений для учета зависимости коэффициентов активности индикаторов от состава среды.

Вычисление шкал кислотности $X_O = -\log \frac{a_H}{f_{BH^+}}$ и $X_A = -\log \frac{a_H}{f_{AH^+}}$.

Шкалы кислотности X_O и X_A вычислялись исходя из значений логарифма индикаторного отношения ($\log 1 = \log \frac{[BH^+]}{[B]}$) индикаторов, использованных для построения функций кислотности H_O и H_A соответственно и из зависимости коэффициентов активности непротонизованной формы (f_B) этих индикаторов от состава среды вода-серная кислота ^{I3}.

В качестве примера остановимся на вычислении X_O . При данной концентрации серной кислоты вычислялась разность $\log I - \log f_B$ рассматриваемых индикаторов и откладывалось на графике относительно % H_2SO_4 . По полученной таким

путем зависимости определялись значения шкалы кислотности X_0 , используя при этом стандартную методику построения функций кислотности^{9,16}. Исходной точкой выбрано значение X_0 в 1%-ом H_2SO_4 которое вычислялось по уравнению

$$X_0 = -\log \frac{a_{H^+}}{f_{BH^+}} = H_0 + \log f_B, \quad (24)$$

по численному значению $\log f_B$ первого индикатора данного ряда и H_0 в 1%-ом H_2SO_4 . Константа равновесия K'_a вычислялась по уравнению

$$pK'_a = -\log \frac{a_{H^+}}{f_{BH^+}} + (\log \frac{[BH^+]}{[B]} - \log f_B) \quad (25)$$

В таблицах I и 2 указаны использованные для вычисления X_0 и X_A индикаторы. В таблице 3 приведены численные значения шкал кислотности X_0 , X_A и X_M для водных растворов H_2SO_4 .

Таблица I

Индикаторы по которым вычислялась шкала кислотности X_0

	Индикаторы	Значения $\log I$ взяты из работы	Зависимость f_B от состава среды взята из работы	Область использования (в % H_2SO_4)	pK'_a по (25)
1	4-нитроанилин	17	18	1-15	+1,04
2	2-нитроанилин	19	18	5-25	-0,15
3	4-хлор-2-нитроанилин	20	18	15-35	-0,94
4	6-хлор-2-нитроанилин	21	18	30-50	-2,51
5	4,6-дихлор-2-нитроанилин	4	4,18	35-60	-3,23
6	2,4-динитроанилин	4	4,18	50-70	-4,00
7	6-Br-2,4-динитроанилин	19	18	70-75	-5,83

Таблица 2

Индикаторы, по которым вычислялась шкала кислотности χ_A

	Индикаторы	Значения $\log I$ взяты из работы	Зависимость f_A от состава среды взята из работы*	Область использования (в % H_2SO_4)	pK'_a по (25)
1	бензамид	жж	I5	15-45	-1,47
2	3,5-динитро-4-метилбензамид	I2	I4***	35-60	-1,90
3	2,4-дихлор-3,5-динитробензамид	I2	I4***	50-70	-2,70

*Значения f_A^{I4} пересчитаны по формуле $f_A = \frac{S_0}{S} \left(1 + \frac{H_A}{K_a} \right)$

где S_0 и S растворимости соединения в воде и в растворе кислоты соответственно.

** Значения $\log I$ вычислялись по уравнению

$$\log I = \log \frac{[AH^+]}{[A]} = pK_a - H_A, \text{ принимая } pK_a \text{ бензамида} - 1,7^{12}$$

***Значения $\log f_A$ экстраполированы в сторону более концентрированных растворов H_2SO_4 (в случае 3,5-динитро-4-метилбензамида от 45%, до 60% и в случае 2,4-дихлор-3,5-динитробензамида от 64 до 70% H_2SO_4).

Экспериментальная часть

Для определения зависимости относительного коэффициента активности f_{MH}^{H+} (см. (I5)) протонизованного 4,6,8-триметилазулена ($TMeAzH^+$) от состава системы вода-серная кислота измерялась растворимость 4,6,8-триметилазуленовой соли I, I, 2, 3, 3-пентацианопропена ($TMeAzH^+PCP^-$) в этой системе. Кроме того, в этих же условиях измерялась растворимость тетраэтиламмониевой соли I, I, 2, 3, 3-пентацианопропена (TEA^+PCP^-).

Таблица 3

Численные значения шкал кислотности X_0 , $X_A(20)^*$ и X_M
для водных растворов серной кислоты

H_2SO_4 (по массе)	X_0	X_A^{**}	X_M^{13}
2	+0,65	+0,65	+0,95
5	+0,23	+0,23	+0,52
10	-0,16	-0,16	-0,13
20	-0,94	-0,61	-0,85
30	-1,72	-0,97	-1,70
40	-2,50	-1,64	-2,52
50	-3,60	-2,46	-3,62
60	-5,14	-3,32	-5,29
70	-6,63	-4,30	-6,69

* $X_0 = -\log a_H / f_{BH}$, где В-гамметовские индикаторы, использованные для измерения функции кислотности H_0 ; $X_A = -\log a_H / f_{AH}$, где А - индикаторы Йейтса (замещенные бензамиды), использованные для измерения функции кислотности H_A^{12} .

**При вычислении X_A исходной точкой выбрано значение X_0 в 15% H_2SO_4 так как начало шкалы H_A определено гамметовскими индикаторами.

4,6,8-Триметилазулен, тетрацианэтилен и тетраэтиламмониевая соль I,I,2,3,3-пентацианопропена синтезировались по описанным в литературе методикам^{22,23,24}. Для приготовления растворов серной кислоты использовалась концентрированная серная кислота марки "х.ч." и дистиллированная вода.

4,6,8-Триметилазулениевая соль I,I,2,3,3-пентацианопропена синтезировался следующим способом: в 6 мл. 50%-ой H_2SO_4 растворялся 0,60 г 4,6,8-триметилазулена. К этому раствору прибавлялся раствор 0,96 г тетрацианэтилена в 18 мл 5%-ом $NaHCO_3$, к которому перед прибавлением добавлялась 11 мл конц. H_2SO_4 (в результате этого получается приблизительно 50%-ой раствор серной кислоты). Выпавший желтый осадок отфильтро-

вался через стеклянный фильтр № 3 и промывался на фильтре 25%-ой H_2SO_4 , затем быстро ледяной уксусной кислотой, абсолютизированным эфиром и сухим гептаном пока отношение пиков TMeAzH^+ к пикам PCP^- в УФ-спектре $\text{TMeAzH}^+\text{PCP}^-$ в 20%-ой H_2SO_4 (см. рис. 4) остается постоянным. Осадок сушился на фильтре. Выход составлял 0,45 г $\text{TMeAzH}^+\text{PCP}^-$ в виде мелких темножелтых игл.

Результаты элементарного анализа соли $\text{TMeAzH}^+\text{PCP}^-$: теоретическое содержание: С-74,76%, N -20,76%, H-4,48%; найдено: С-74,76%, N -20,95%, H-4,28%.

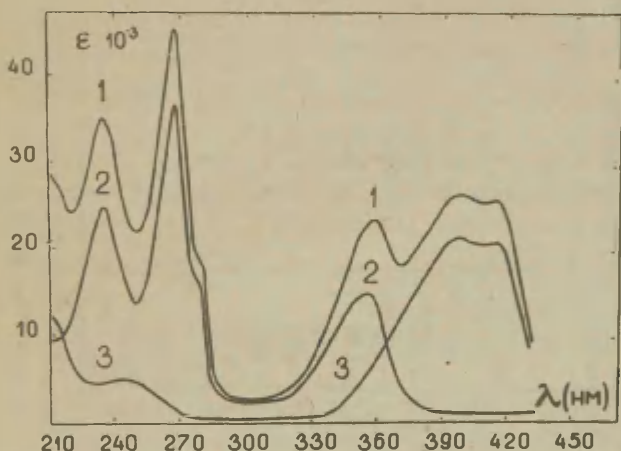


Рис. 4.

Ультрафиолетовые спектры поглощения $\text{TMeAzH}^+\text{PCP}^-$ (1), TMeAzH^+ (2) и TEA^+PCP^- (3) в 20%-ой H_2SO_4 .

Растворимость TEA^+PCP^- и $\text{TMeAzH}^+\text{PCP}^-$ в водных растворах серной кислоты определялась при $25 \pm 0,2$ °C. При этом использовался прибор, описанный в работе¹⁵. Время перемешивания было около 50 минут. Измерения оптической плотности проводилась на спектрофотометре EPS-3T фирмы "Hitachi".

Растворимость TEA^+PCP^- и $\text{TMeAzH}^+\text{PCP}^-$ в водной серной кислоте (25°C) выражена через оптическую плотность (D) насыщенных растворов при толщине слоя 1 см, и значения коэффициентов активности

Таблица 4

% H_2SO_4	$D_{\text{TEA}^+\text{PCP}^-}$	$D_{\text{TMeAzH}^+\text{PCP}^-}$			$\log f_{\text{TMeAzH}^+\text{PCP}^-}^a$	$\log f_{\text{TEA}^+\text{PCP}^-}^{1,14}$	$\log f_{\text{TMeAzH}^+}^b$
	$\lambda = 410 \text{ нм}$	$\lambda = 410 \text{ нм}$	$\lambda = 277 \text{ нм}$	$\lambda = 267,5 \text{ нм}$			
0	49,0	2,9	2,0	4,3	0	0	0
6,9	67,9	-	-	-	-	-	-
10,1	-	4,6	3,3	7,0	(-0,21)	-0,210	0
15,6	-	10,6	6,2	13,7	-0,514	-0,240	-0,548
19,9	93,0	15,1	8,9	20,5	-0,675	-0,256	-0,838
28,0	130,0	47,5	31,3	79,6	-1,20	-0,323	-1,76
35,0	-	58,0	48,0	116	-1,36	-0,500	-1,72
39,0	214,5	90	66,0	158	-1,52	-0,660	-1,72
45,2	-	157	113	276	-1,76	-0,872	-1,77
49,8	-	280	200	485	-2,01	-1,062	-1,90
50,5	583	-	-	-	-	-	-
59,1	1219	-	-	-	-	-	-
59,7	-	945	730	1715	-2,56	-1,50	-2,12
70,0	-	4710	5930	13300	-3,34	-2,06	-2,56
74,4	4740	-	-	-	-	-	-

- а) $\log f_{\text{TMeAzH}^+\text{PCP}^-} = \frac{D}{D_0}$, где D_0 — оптическая плотность насыщенного раствора в воде; за значение $\log f_{\text{TMeAzH}^+\text{PCP}^-}$ взято арифметическое среднее при длин волн 410, 277 и 267,5 нм.
- б) $\log f_{\text{TMeAzH}^+} = 2[\log f_{(\text{TMeAzH}^+\text{PCP}^-)} - \log f_{(\text{TEA}^+\text{PCP}^-)}]$.
- в) Значение D_0 получено экстраполированием к чистой воде.

В растворах с содержанием серной кислоты до 28%, в процессе растворения твердая соль $\text{TMeAzH}^+\text{PCP}^-$ перетерпевала некоторые изменения (соль приобрела зеленоватый оттенок; возможно, что это обусловлено выпадением небольшого количества TMeAz из раствора H_2SO_4 на поверхность твердой соли). Поэтому растворимость $\text{TMeAzH}^+\text{PCP}^-$ в 10,05; 15,55 и 19,90%-ой серной кислоте определялась путем разбавления водой раствора с определенной концентрацией соли в более концентрированной кислоте до образования слабой мути. После этого полученный раствор быстро центрифугировался и измерялась его оптическая плотность. Кроме $\text{TMeAzH}^+\text{PCP}^-$ измерялась растворимость и TEA^+PCP^- . Полученные значения $\log f_{\text{TEA}^+\text{PCP}^-}$ хорошо сходились со значениями, приведенными в работах ^{4,14}. Данные по растворимости изученных солей и их коэффициенты активности в водных растворах H_2SO_4 приведены в таблице 4.

Авторы выражают глубокую благодарность Е.Коллику за выполнение элементарного анализа синтезированной соли $\text{TMeAzH}^+\text{PCP}^-$.

Л и т е р а т у р а

1. E.M.Arnett, in Progress in Physical Organic Chemistry, Interscience Publishers, John Wiley, New York, London, 1, 223 (1963).
2. N.C. Deno, in Survey of Progress in Chemistry, Academic Press, New York, 2, 155 (1964).
3. Д.Л.Халдна, этот журнал, 5, вып.2(16), 489 (1968).
4. R.H.Boyd, J. Am. Chem. Soc., 86, 1555 (1963).
5. R.P.Bell, Acid-base catalysis, Oxford University Press, 26, (1941).
6. Р.Бейтс, Определение pH, Изд. "Химия", Ленинград, 19 (1968).
7. Л.И.Антропов, Теоретическая электрохимия, "Высшая школа", Москва, 51 (1965).

8. R.H.Boyd, J. Phys. Chem., 67, 737, (1963).
9. М.И.Винник, Успехи химии 35, 1922 (1966).
10. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, Э.Э.-Ю.Варьенд, Этот журнал 5, № 2(16), 466 (1968).
11. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, Этот журнал, 6, № I(19), 227 (1969).
12. K.Yates, J.B.Stevens, A.R.Katritzky, Can. J. Chem., 42, 1957 (1964).
13. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, Э.Э.-Ю.Варьенд, Этот журнал 6, № 2(20), 527 (1969).
14. L.M.Sweeting, K.Yates, Can. J. Chem., 44, 2395 (1966).
15. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, Этот журнал 4, № I(II), 125 (1967).
16. M.A.Paul, F.A.Long, Chem. Rev. 57, 1 (1957).
17. M.I.Vinnik, N.B.Librovich, Tetrahedron, 22, 2945(1966).
18. Ю.Л.Халдна, Х.Э.Лаанесте, Этот журнал, 3, № I(7), 143 (1966).
19. Р.С.Рябова, М.И.Винник, ЖФХ, 40, 339 (1966).
20. L.P.Hammett, A.J.Deyrup, J. Am. Chem. Soc., 54, 2721 (1932).
21. M.J.Jorgenson, D.R.Hartter, J. Am. Chem. Soc., 85, 878 (1963).
22. K.Hafner, H.Kaiser, Ann. 618, -140 (1958).
23. T.L.Cairns et al., J. Am. Chem. Soc., 80, 2775 (1958).
24. W.J.Middleton, E.L.Little, D.D.Coffman, V.A.Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 80, 2795 (1958).

On the Relationships between Indicator
Acidity Functions in Aqueous Sulfuric
Acid

T.Rodima, Ü.Haldna

Chemistry Department, Tartu State Uni-
versity, Tartu, Estonian S.S.R.

Received November 19, 1970

S u m m a r y

R.H.Boyd⁴ has suggested a method for calculating one acidity function from another using respective activity coefficient data. In order to check the accuracy of this method, the differences between several acidity functions have been calculated from available activity coefficient values. These calculated differences $(H_z - H_y)_{\text{calc}}$ (see Eqs. (17) and (18) in the Russian text) have been compared with respective observed values $(H_z - H_y)_{\text{obs}}$. As a rule, there is no good agreement between the calculated and observed differences $(H_z - H_y)$ (see Figs. 1, 2, and 3). This is largely due to an arbitrary choice of indicators used as models for taking into account the activity coefficients behaviour in aqueous sulfuric acid.

The 4,6,8-trimethylazulene salt of 1,1,2,3,3-pentacyanopropenide has been synthesized. In aqueous sulfuric acid the solubility of this salt has been measured in order to obtain the relative activity coefficient data for the acidity function H_M .

ERRATUM

for VII, No 2 (24), (1970) :

p. 380, line 7 from the end printed "intermolecular" change
for "intramolecular".

Цена I руб.